

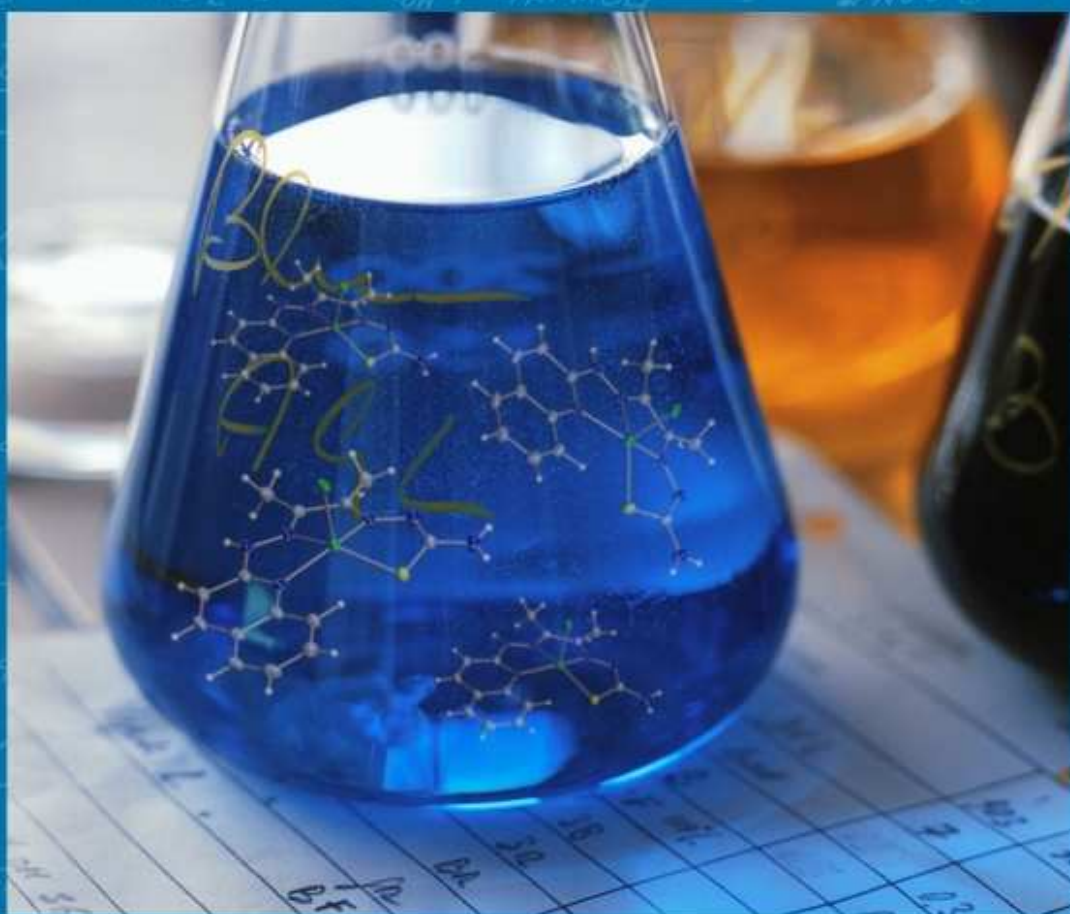


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

Caracterización estructural de compuestos de coordinación con ligandos tiosemicarbazona asimétricos



Tesis Doctoral
David González Calatayud
Madrid, 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

Structural characterisation of coordination
compounds with thiosemicarbazone-
containing asymmetric ligands

PhD

David González Calatayud

Madrid, 2010

ELENA LÓPEZ TORRES y M^a ANTONIA MENDIOLA MARTÍN, Profesoras Titulares de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria: “*Caracterización estructural de compuestos de coordinación con ligandos tiosemicarbazona asimétricos*” ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de esta Universidad bajo nuestra dirección y en estancias de tres y dos meses en el *Inorganic Chemistry Laboratory* (University of Oxford) y reúne las condiciones requeridas para optar al Grado de Doctor (Mención de Doctorado Europeo).

Y para que conste, firmamos el presente en Madrid a 28 de julio de 2010.

Elena López Torres

M^a Antonia Mendiola Martín

Para la realización del presente trabajo he disfrutado durante cuatro años de una beca de Formación de Personal Investigador concedida por la Universidad Autónoma de Madrid.

Este trabajo se ha desarrollado dentro de los siguientes proyectos de investigación subvencionados:

- Sensores electroquímicos en la determinación de metales en muestras de interés ambiental. Metodologías multiparamétricas para estudios de toxicidad. (DGICYT, CT2005-07788/BQU)
- Desarrollo de nuevos radiofármacos basados en bases de Schiff asimétricas conteniendo tiosemicarbazonas. (Ministerio de Ciencia e Innovación, Instituto de Salud Carlos III, PS09/00963).

AGRADECIMIENTOS

A las doctoras M^a Antonia Mendiola Martín y Elena López Torres, por la dirección de la investigación a la que se refiere la presente memoria y por guiarme durante mi formación científica. Les agradezco especialmente su paciencia al transmitirme muchos de sus conocimientos y corregir con detalle esta memoria.

Al Prof. Jonathan R. Dilworth, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación.

A la doctora M^a Jesús Gismera García, por la ayuda prestada durante la realización de los estudios de fluorescencia.

Al Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) y a su personal, en especial a Cesar J. Pastor, M^a José De la Mata y Ana M^a Poveda.

A Verónica, por estar a mi lado dándome esperanzas cuando las perdía.

A mi familia, por su cariño y apoyo incondicional.

A mis amigos, con los que siempre puedo contar para lo bueno y lo malo.

A los que siempre han estado apoyándome.

Table of contents/Índice

1. Introduction	1
1.1. Schiff-base thiosemicarbazone ligands	3
1.1.1. Coordination compounds	4
1.1.2. Secondary reactions	6
1.2. Double Schiff-bases	8
1.2.1. Supramolecular chemistry based on TSCs	10
1.2.2. Applications	12
1.2.3. Research group	16
1.3. Objectives	21
1.4. Reference list	27
2. Experimental	35
2.1. Reagents and solvents	37
2.1.1. Reagents	37
2.1.2. Solvents	37
2.2. Experimental study methods	37
2.2.1. Elemental analyses, melting points and conductivity	37
2.2.2. Mass spectrometry	38
2.2.3. Infrared spectroscopy	38
2.2.4. Nuclear magnetic resonance	38
2.2.5. Structural determination by X-ray diffraction	39
2.2.6. Fluorescence emission spectroscopy	47
2.3. Reference list	48
3. Organic compounds	49
3.1. Synthesis of the thiosemicarbazone derivatives	51
3.1.1. Reactions of benzil and 4-methyl-3-thiosemicarbazide	51
3.1.2. Reactions of benzil and 4-phenyl-3-thiosemicarbazide	52
3.2. Characterisation of the thiosemicarbazone derivatives	54

3.2.1. Elemental analysis and physical properties	54
3.2.2. X-ray diffraction	54
3.2.3. Mass spectrometry	59
3.2.4. Infrared spectroscopy	60
3.2.5. Nuclear magnetic resonance spectroscopy	62
3.3. Synthesis and characterisation of the quinoline precursor and the proligands	68
3.3.1. Synthesis of the quinoline precursor and the proligands	69
3.3.2. Characterisation of the quinoline precursor and the proligands	72
3.4. Synthesis of the hybrid ligands	76
3.4.1. Synthesis of the diacetyl derivatives	76
3.4.2. Synthesis of the benzil derivatives	80
3.5. Characterisation of the hybrid ligands	82
3.5.1 Elemental analysis and physical properties	82
3.5.2. X-ray diffraction	82
3.5.3. Mass spectrometry	85
3.5.4. Infrared spectroscopy	86
3.5.5. Nuclear magnetic resonance spectroscopy	88
3.6. Reference list	99
4. H₂B(MeTs) complexes	101
4.1. Synthesis	103
4.2. Experimental data	104
4.3. Discusión de resultados	106
4.3.1. Difracción de rayos-X	107
4.3.2. Espectrometría de masas	118
4.3.3. Espectroscopia infrarroja	119
4.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	120
4.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono	121
4.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio	123

4.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio	124
5. H₂AMeTsQ and [H₃AMeTsQ]Cl complexes	129
5.1. Synthesis	131
5.1.1. Complexes from H ₂ AMeTsQ	131
5.1.2. Complexes from [H ₃ AMeTsQ]Cl	132
5.2. Experimental data	134
5.3. Discusión de resultados	140
5.3.1. Difracción de rayos-X	142
5.3.2. Espectrometría de masas	154
5.3.3. Espectroscopia infrarroja	155
5.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	156
5.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono	158
5.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio	159
5.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio	161
6. H₂AMeTsP and [H₃AMeTsP]Cl complexes	165
6.1. Synthesis	167
6.1.1. Complexes from H ₂ AMeTsP	167
6.1.2. Complexes from [H ₃ AMeTsP]Cl	168
6.2. Experimental data	170
6.3. Discusión de resultados	175
6.3.1. Difracción de rayos-X	177
6.3.2. Espectrometría de masas	186
6.3.3. Espectroscopia infrarroja	187
6.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	189
6.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono	190
6.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio	192
6.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio	193
7. [H₃ATsQ]Cl complexes	197
7.1. Synthesis	199

7.2. Experimental data	200
7.3. Discusión de resultados	202
7.3.1. Difracción de rayos-X	202
7.3.2. Espectrometría de masas	204
7.3.3. Espectroscopia infrarroja	205
7.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	206
7.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono	207
8. [H₃BTsP]Cl complexes	211
8.1. Synthesis	213
8.2. Experimental data	214
8.3. Discusión de resultados	216
8.3.1. Difracción de rayos-X	216
8.3.2. Espectrometría de masas	222
8.3.3. Espectroscopia infrarroja	223
8.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	224
8.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono	224
9. Bibliografía de compuestos de coordinación	227
10. Estudios de emisión de fluorescencia	231
10.1. Derivados de H₂AMeTsQ y [H₃AMeTsQ]Cl	234
10.2. Derivados de H₂AMeTsP y [H₃AMeTsP]Cl	237
10.3. Derivados de H₂ATsQ y [H₃ATsQ]Cl	240
10.4. Bibliografía	242
11. Conclusions / Conclusiones	243
Summary / Resumen	251
Curriculum vitae	253
Annex	

1. Introduction

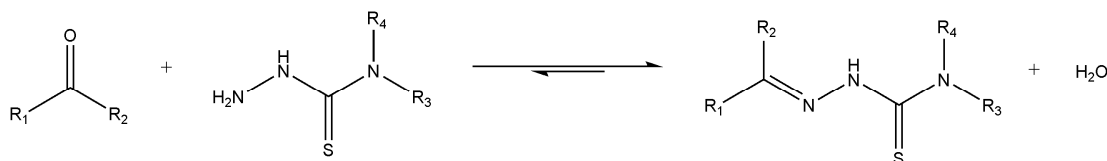
1.1. Schiff-base thiosemicarbazone ligands

The synthesis of organic compounds having a large number of donor atoms, has acquired special relevance in recent years [1-4], in particular by their relationship with biological systems and their ability to detect and remove toxic metals to humans and the environment.

An important group of such molecules are the Schiff bases, which contain an imine group. They are formed by the condensation between an aldehyde or ketone with a primary or secondary amine and receive the name of their discoverer Hugo Schiff [5].

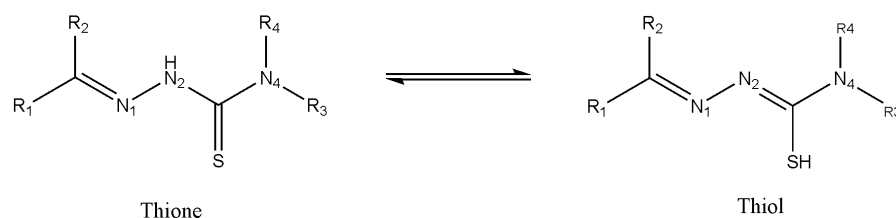
Within these group the thiosemicarbazones, TSCs, are ligands of great interest, due to their versatility as donor systems, the variety of chemical species that form [6], the wide and important type of reactions that can lead and their biological, structural and optical properties [7-11].

The TSCs are obtained by the condensation between a thiosemicarbazide and the carbonyl group of an aldehyde or ketone (Scheme 1.1).



Scheme 1.1

In solution the TSCs are in a thiol-thione tautomeric equilibrium which depends on the pH, but in the solid state the thione is the most stable form (Scheme 1.2) [12-14]. There is always some charge delocalisation through the backbone [15] which is favoured by the coordination of aromatic substituents (R₁, R₂) to the imine carbon.



Scheme 1.2

In the solid state the backbone CN-NH-CS-N is almost planar, and usually the sulphur atom is *trans* to the azomethine nitrogen (*E* configuration, Chart 1.1), and normally they form intermolecular hydrogen bonds. By contrast, TSCs with fully substituted amine group crystallise with the sulphur atom *cis* to the azomethine nitrogen (*Z* configuration, Chart 1.1). Substitution of the hydrazinic hydrogen does not seem to avoid the *E* configuration, however, sulphur substituted TSCs adopt the *Z* form.

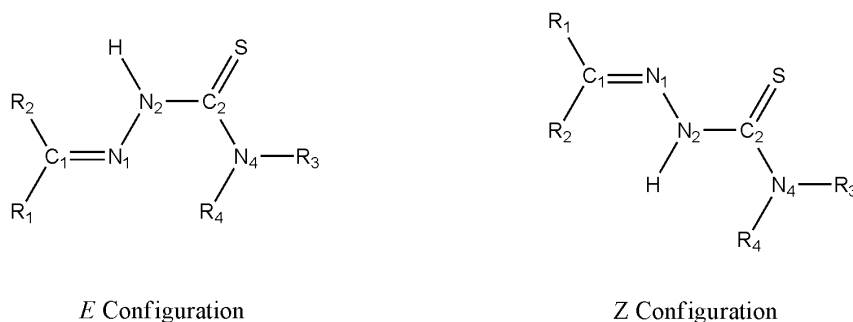


Chart 1.1

1.1.1. Coordination compounds

The TSCs can act as neutral ligands coordinating to the metal in the thione form or as anionic ligands coordinating in the thiolate form. Although the proton lost is formally from the hydrazinic group (NH), the anion is usually represented in the canonical thiol form in *Z* configuration (Chart 1.2). Some Co(III) and Cu(II) complexes can show a mixture of both tautomeric forms [15-18] which can be explained by an oxidation process of the metal ions from di and monovalent oxidation state, respectively.

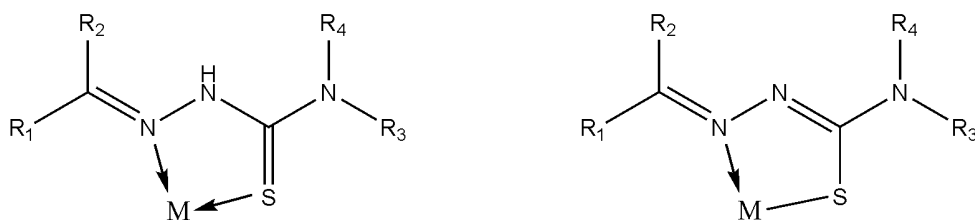


Chart 1.2

In their reaction with metals ions, the TSCs show an extraordinary versatility: from monodentate (S or N), bidentate chelate (NS), bridge (SS) to N-chelate and bridge, giving polynuclear compounds [6,19]. A summary of these coordination possibilities are shown in the Chart 1.3.

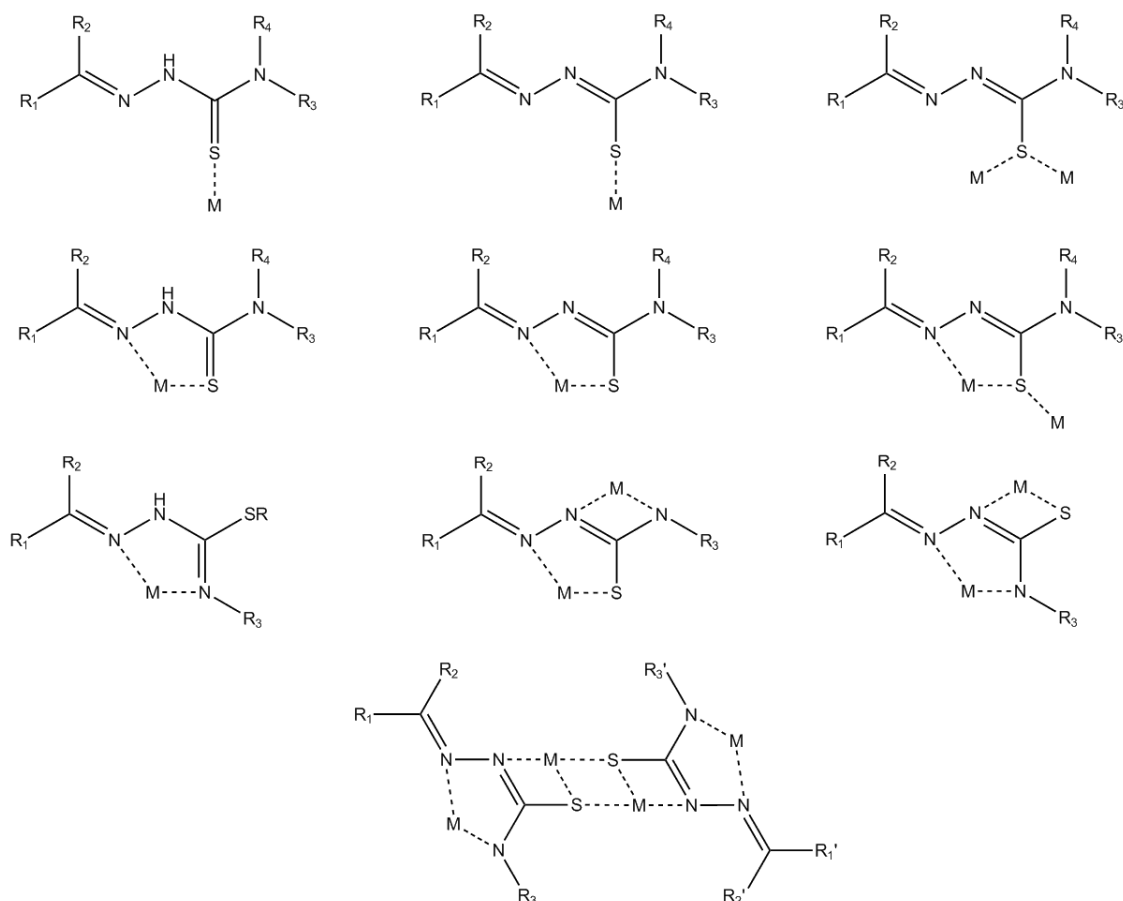
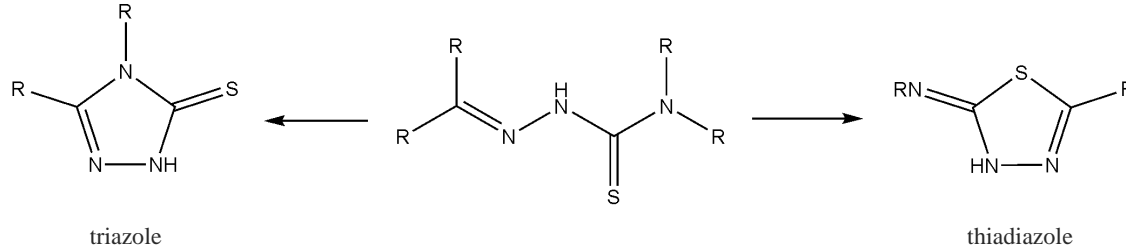


Chart 1.3

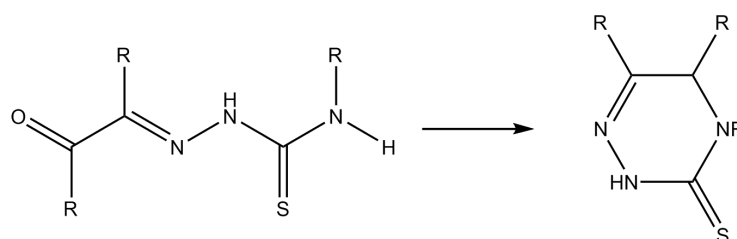
The most common coordination mode is through the sulphur and the azomethine nitrogen atom, so a 180° rotation around the C₂-N₂ bond is necessary, forming a five-membered chelate ring [5,20] (Chart 1.2). If the sulphur atom is substituted, an alternative coordination behaviour can be through the hydrazinic [21] or thioamide nitrogen [22,23]. Moreover, the presence of donor groups in R₁, R₂, R₃ and/or R₄ allows increasing the denticity of the ligands [24-29].

The mixture of hard nitrogen donors and soft sulphur atoms provides a hybrid system that is able to form stable complexes with a wide range of metal ions. The presence of a



On the other hand, the 1,3,4-thiadiazoles derivatives are favored when the hydrazinic nitrogen is bonded to a hydrogen atom and in the iminic bond there is a charge attractor substituent, the hydrazinic nitrogen has a substituent and there is a charge attractor group in the iminic bond, obtaining a thiadiazoline, and when the thioamidic nitrogen has one or two substituents, thiadiazoline is formed.

The compounds having six-membered rings, triazines and thiadiazines, can be obtained by photochemical irradiation when there is a carbon-halogen bond in resonance with the iminic bond or by metal catalysis [43]. The triazines can be also obtained when the TSC backbone is $O=C-C=N-NH-CS-NH$, since there is an intramolecular attack by the thioamide nitrogen on the carbonyl carbon (Scheme 1.4) [44]. If the thioamide nitrogen has two hydrogens, the double bond can be regenerated.



Scheme 1.4

Thiosemicarbazide-Thiosemicarbazone condensation

These reactions lead to the formation of cyclic thiadiazoles incorporating functionalised hydrazones [45]. First, there is a hydrolysis of the imino bond of one of the thiosemicarbazone molecules, giving a thiosemicarbazide that reacts with another thiosemicarbazone by nucleophilic attack on the thione bond, with the subsequent elimination of one NHR group. Finally, there is an intramolecular cyclisation, in which a sulphur atom attacks the thioamidic carbon.

Thiosemicarbazide, Thiosemicarbazone desulphurisation

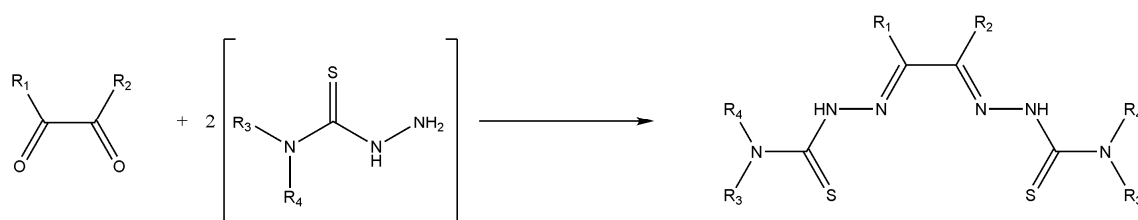
The desulphurisation reaction is a process in which a thioamidic sulphur atom is removed through oxidation, leading to the formation of sulphur compounds in higher oxidation states. Depending on the conditions, S_8 , sulphates, sulphides, etc. can be obtained [46,47] or carbonitriles in processes catalyzed by metal ions [48].

These reactions usually take place in the presence of strong oxidants [49-51] or basic medium [45,52] and with metallic ions the oxidation process depends on the metal [53,54].

1.2. Double Schiff-bases

The double-Schiff-bases are obtained from the condensation between a dicarbonyl precursor and two amines. An important group of these molecules are the bis(thiosemicarbazones).

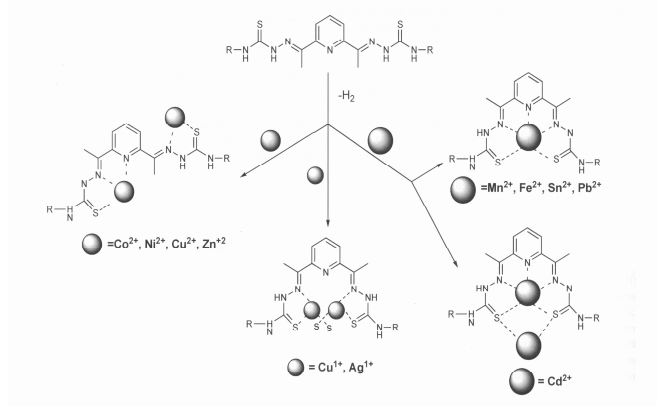
The bis(TSCs) are obtained from the condensation between a dicarbonyl precursor and two thiosemicarbazides (Scheme 1.5).



Scheme 1.5

Depending on the starting molecules, the reaction is more or less hampered due to the cyclisation processes that were previously described [55-57]. Many of bis(TSCs) properties are dependent on the nature of the substituents R_1 , R_2 , R_3 and R_4 .

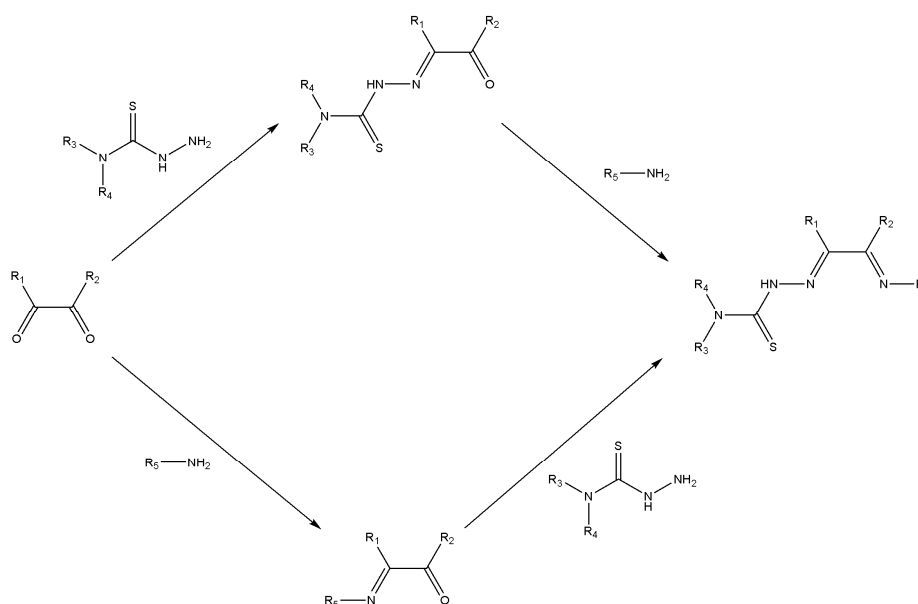
The bis(TSCs) ligands, are less studied than the monothiosemicarbazones, although their chelating properties are better and, depending on the presence of additional functional groups, they can act as tetra [58,59], penta [60,61], hexadentate ligands [62], etc., allowing to fit better the metal preferences and to obtain higher number of chelate rings. Those based on 2,6-diacetylpyridine are the most studied, in the Scheme 1.6 some possibilities are shown [61,63,64].



Scheme 1.6

The design and synthesis of dissymmetric double-Schiff-base ligands containing this TSC moiety has started during the last decade, but only a short number of research groups in the world have developed efficient strategies. The accessibility of such asymmetric ligands is often hampered by several synthetic problems, which is the reason why this field is not much developed. The problems found in the synthesis include ring-closure reactions or the obtention of the corresponding symmetric ligands, as well as ligand mixtures that are very difficult to purify [57]. The asymmetric thiosemicarbazone molecules can be divided in two groups: mixed bis(thiosemicarbazone) ligands containing two dissimilar thiosemicarbazone functions [65,66], or molecules containing only one thiosemicarbazone arm and additional functional groups in the other one, which opens the possibility of incorporating different types of donor atoms to fit better the metal preferences [67,68]. Recently, an new route to prepare bifunctional derivatives of diacetyl bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone) based on the selective transamination reaction of a dissymmetric bis(thiosemicarbazone) precursor has been published [69].

The synthesis is usually carried out in two steps. The first step is the obtaining of the open-chain [1+1] proligand, which contains a carbonyl group available for the condensation with another amine (Scheme 1.7). These reactions are complicated and it is necessary to carefully control the reaction conditions such as the temperature, concentration or the solvent used, since small changes can yield undesired products, such as [1+1] heterocycles or the [1+2] symmetric ligands, which are normally more stable [55-57].



Scheme 1.7

These asymmetric molecules will contain at least one thiosemicarbazone branch to finally have at least six donor atoms with different basicity, depending on the nature of the arms. The careful choice of both amines, together with the preferred geometries for the metal ions, will lead to the formation of coordination compounds with different structures, ranging from monomers to coordination polymers. In addition, the presence of two or more coordination sites will permit the synthesis of heterometallic compounds. During the last years, the main interest of both symmetric and hybrid thiosemicarbazones has been related with their applications, which will be summarised in the corresponding section.

1.2.1. Supramolecular chemistry based on TSCs.

The study of the reactivity of TSCs with metal ions shows that bis(TSC)s not only can act as tetra, penta or hexadentate chelates. These versatile ligands are capable of generating different molecular architectures and coordination polyhedral [70,71]. If the metal ion used is relatively small in size and has a strong preference for octahedral coordination geometry, flexible pentadentate ligands permit to obtain double helical complexes [70-73]. Recently, Bermejo et al. have stated that modifications introduced in the organic strands, such as substitution of the pyridine spacer by a benzene ring and/or changes in the terminal groups, do not prevent the assembly of tetranuclear cluster dihelicates, but they affect their microarchitectures [74]. If the metal ion prefers penta or hexa-coordination, a similar situation could be expected working with a ligand containing six potential donor atoms, although the expected coordination mode of the ligand is as a tetradentate chelate. Therefore, the structural characteristics of the complexes depend both on the chelating modes of the ligand and the preferred geometry for the metal ion. Through the careful choice of suitable ligands and metal ions, a wide range of structural motifs have been obtained, such as grids, boxes, cylinders and helicates [75]. The helicate architecture has been extensively investigated in the past two decades because of its importance in self-assembling and supramolecular chemistry [76-79]. To obtain helical complexes it is essential to design suitable organic ligands that should contain several coordinating sites to fit the geometrical requirements of the metal centres. Furthermore, they must be flexible enough to wrap around two or more metal centres and to connect the strands to form the helical mode. Taking into account these results, the Schiff bases derived from thiosemicarbazides could be suitable to yield neutral complexes with helical structures or boxes containing sulphur atoms in the donor system.

During the last years, the interest on thiosemicarbazone complexes with helical structures, has motivated the study of the importance of the factors that determine the formation of this kind of structures. In the literature, four dimeric Zn(II) bishelical complexes formed by reaction with pentadentate thiosemicarbazones derived from 2,6-diacetylpyridine have been shown. Several geometries around the metal centres have been observed: structural isomers [6+6] with an octahedral geometry [80], isomers [6+4] with both octahedral and tetrahedral arrangements [80,81] and one isomer [4+4] with tetrahedral disposition (Figure 1.1) [27].

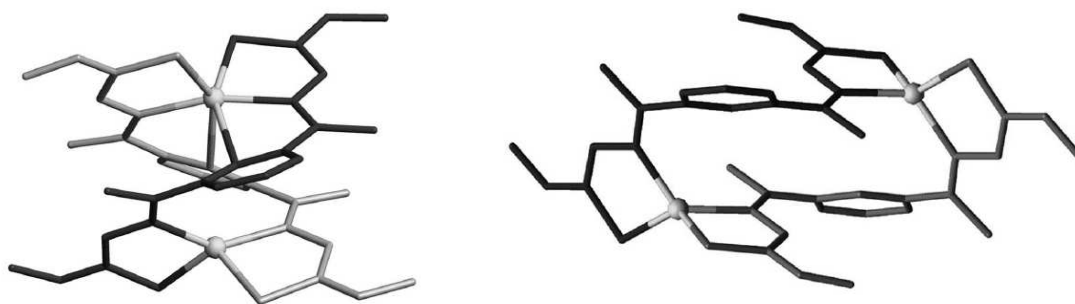


Figure 1.1. [6+4] and [4+4] zinc(II) bishelicates

Complexes of tetradentate bis(TSCs) with Ag(I) and Cu(II) form cluster helicates, while dihelicates or mesocates can be obtained from metal (II) ions as Zn(II) [82-84]. A bishelicate complex from a diacetyl bis(thiosemicarbazone) was also obtained by reaction with Cu(I), in which the copper ions have a tetrahedral coordination [58,68] and a mononuclear double helicate complex with a square planar metal ion has been published (Figure 1.2) [85]. In addition, a double-stranded dinuclear cadmium(II) helicate with the metal ion in an unusual four N_2S_2 coordination environment has been published this year [86].

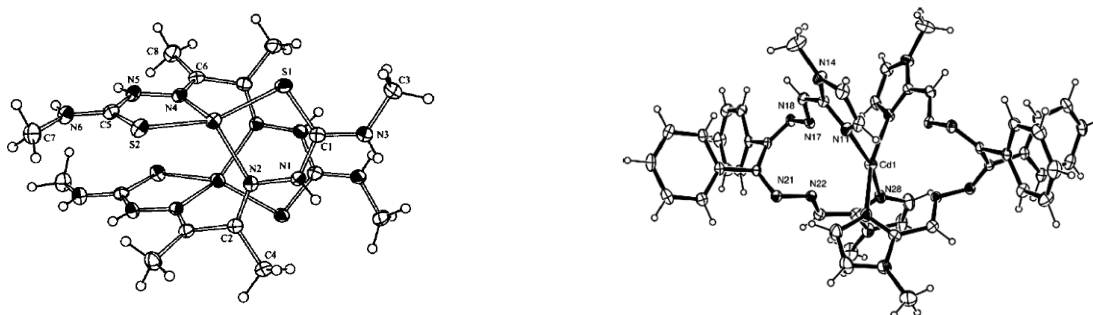
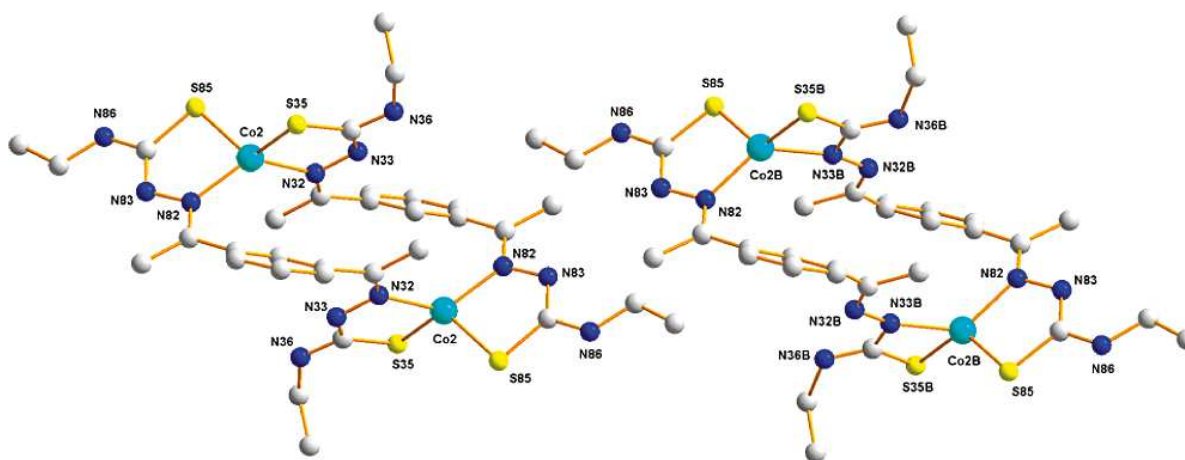


Figure 1.2. A Cu(I) bishelicate and a Cd(II) mononuclear double helicate

Recently, a cobalt(II) thiosemicarbazone mesocate has been structurally characterised as an unexpected mixture of conformational and linkage isomers. In this complex, the absence of a nitrogen atom in the spacer of the helicand ligand, enables an achiral mesohelical complex with Co(II) ions (Figure 1.3) [87].



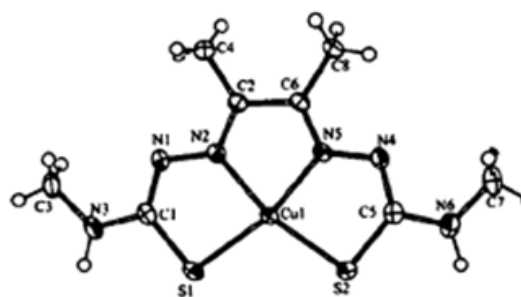
Some thiosemicarbazone ligands have antimicrobial activity, and they have shown to be active against several bacteria [11,90-92], giving the most effective results against Gram positive [93,94]. Most of them are α (N)-heterocyclic thiosemicarbazones, mainly pyridine derivatives. The TSCs derived from heterocycles and their complexes have proven to be effective against various fungal pathogens [95,96], and the pyridine derivatives substituted in position 2 are those who have higher activity. The complexes derived from Cu(II) are normally more active, due to the ease of metal ion reduction [96,97]. Some ligands and complexes of thiosemicarbazone derivatives have also activity against parasitic protozoans, which cause diseases like malaria [98], sleeping sickness [99], etc.. These compounds inhibit the activity of the cysteine proteases, which are necessary for the lifecycle of the parasite [95,96,99].

Thiosemicarbazones derived from heterocycles and bis(TSC)s have been studied as potential antitumour agents [100]. Studies showed that these compounds block the synthesis of DNA by inhibiting the activity of certain enzymes necessary for biosynthesis of DNA precursors [101-103] and they are among the most potent inhibitors of the ribonucleotide reductase activity [104-106]. The complexes derived from Cu(II) [107,108], Pd(II) and Pt(II) [109-111] show the greatest antitumor activity.

Another application of these compounds would be to study their reactivity against highly toxic salts, to detect their presence and, in some cases, to remove them. There are many molecules that act as chemical sensors [112], but only very few are able to differentiate between very similar ions but with different toxicity such as cadmium and zinc [113]. The ideal situation would be to synthesise a ligand that would be specific to a concrete toxic metal. The toxicity of these metals arises because all the toxic elements are chemically similar to an essential one and therefore they interfere with their function. The similarity may be due to they belong to the same group and therefore they have similar chemical properties, or because they have a similar ionic radius. Thus, while zinc is one of the most biologically active metals and it is necessary for all life forms, cadmium and mercury are two of the most toxic metals. The objective of using these ligands in this area is to obtain molecules that react efficiently and selectively with toxic metals in the presence of similar metal ions for the development of selective chelate agents or sensors. In particular, fluorescent and electrochemical sensors, which are especially useful for those metal ions that can undergo redox reactions, such as copper and mercury.

During the last decade, there is a wide interest in designing novel imaging probes for biological targets, which can be employed *in vivo* with a range of molecular imaging

techniques to attain research and clinical objectives [114]. Non-invasive techniques such as PET (positron emission tomography) and SPECT (single photon emission computerised tomography), can be used to follow the *in vivo* distribution of radiolabelled metal complexes of interest in terms of therapeutic and imaging applications. For example, the copper diacetyl bis(N-methyl-thiosemicarbazone) derivative, Cu(ATSM) (Figure 1.4), has proved to be a highly effective imaging agent in PET studies to identify hypoxic tissues [115-117].



[Cu(ATSM)]

Figure 1.4

To date, relatively few bifunctional chelates suitable for copper that permit their specific development have been found, being restricted to cyclam derivatives such as TETA, but there is evidence that one of the biggest drawbacks of the cyclam derivatives is that lead to demetalation [118]. Unlike all the chelates described, the bis(thiosemicarbazone) complexes are able to cross the blood-brain barrier to generate images of cerebral blood flow. The mechanism of the action of bis(thiosemicarbazone) complexes at the cellular level remains unknown. There is ongoing interest to synthesise such complexes and study their biological uptake by fluorescence imaging. Fluorescence microscopy has been recently used to follow the uptake of such molecules in living cells (Figure 1.5) [119].

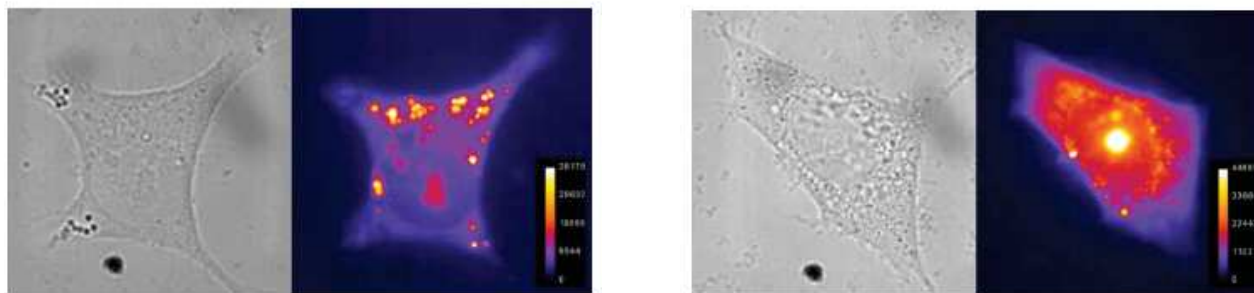


Figure 1.5. Left: IGROV ovarian carcinoma cell with and without ZnATSM. Right: MCF-7 breast cancer cell with and without ZnATSM.

However, Cu(II) is d^9 and paramagnetic and as a result tends to quench the fluorescence of adjacent fluorophores. This generally prevents direct fluorescent observation of the copper complexes of interest. By substitution with zinc, however, the ability to image via fluorescence is a practical possibility. Research involving the bis(thiosemicarbazone) systems such as Zn(ATSM) has been restricted to functionalising the complex via the terminal position to achieve greater solubility, or greater selectivity by attachment of targeting moieties at the exocyclic amine nitrogen [120]. Although the fluorescence of this system is rather weak, cell uptake has been observed [121].

The addition of fluorophore or aromatic groups to the ligand allows the synthesis of fluorescent molecules, whose fluorescence can be increased by their asymmetry, making them suitable as precursors of luminescent sensors [122-124]. On the other hand, the use of established fluorescence tags with known quantum yields as pendant fluorophores attached to Zn(ATSM)-type systems is likely to significantly perturb the biodistribution of the probe [125,126]. Therefore, there is scope for designing small, intrinsically fluorescent molecules which could act as versatile probes for dual mode optical and PET imaging probes. The higher intrinsic fluorescence coupled with solubility and stability in a biologically compatible medium should facilitate the monitoring of cell delivery and biodistribution in cancer cells.

In comparison, sensitive and reliable zinc probes based on absorption in the visible region are less available. Tetradentate bis(TSCs) ligands form complexes with copper (II) and zinc (II) that are excellent chromophores with high extinction coefficients in the visible region, and some of them have attracted interest as promising metallodrugs and radiopharmaceuticals.

A major hindrance of the applications of bis(TSCs) probes is their limited solubility in aqueous solutions. A good approximation to resolve this problem is the preparation of the first class of water-soluble asymmetric bis(TSCs) derivatives of a 4-methyl-3-thiosemicarbazide ligand, which has been demonstrated as a quantitative probe for Zn(II) (Figure 1.6) [127].

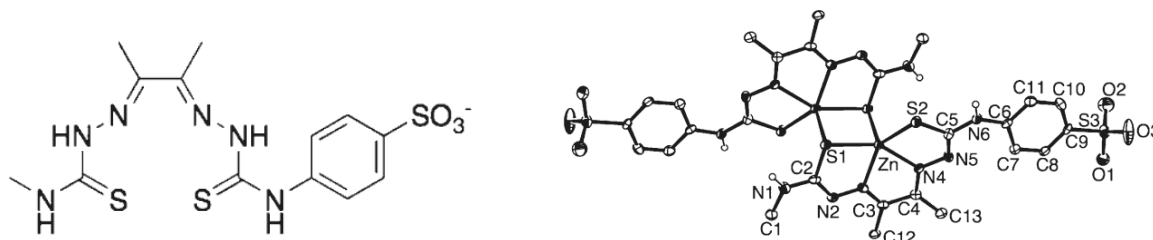


Figure 1.6. A water soluble bis(thiosemicarbazone) ligand and its Zn(II) complex

To expand and refine medical applications, the functionalisation of the substituents is convenient for example, with carboxylic groups, amines or sugars (Figure 1.7) allowing binding to biological targets [118,128]. It is clear that future improvements will depend on the synthesis of novel thiosemicarbazide precursors and their corresponding bis(thiosemicarbazones).

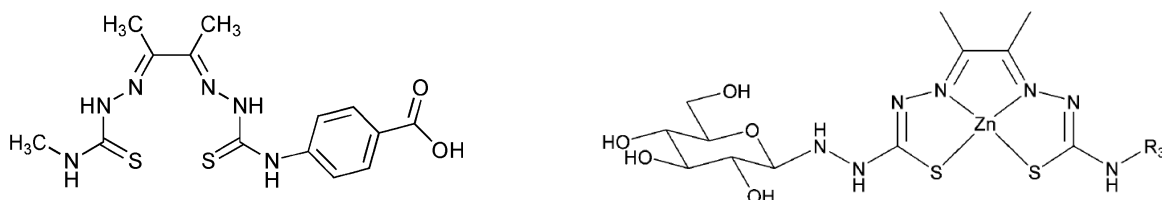


Figure 1.7

1.2.3. Research group

The research group in which this work has been carried out has a wide experience in the synthesis and characterisation of Schiff bases, as well as their coordination compounds. In particular, it has developed the methodology to prepare with high yields organic molecules by reaction of 1,2-diphenylethanedione with some carbohydrazides and thiocarbohydrazides [129]. The group has expertise of condensation reactions with semicarbazide and thiosemicarbazide, for which the optimum conditions to selectively

isolate the ligands bis(semicarbazone), bis(thiosemicarbazone), mono(semicarbazone) and the corresponding 1,2,4-triazine-3-one and triazine-3-thiones have been established (Chart 1.4). The most important factors in the synthesis are the temperature and the concentration, being essential the use of the high dilution technique to obtain the [1+1] cyclic molecules [130,131].

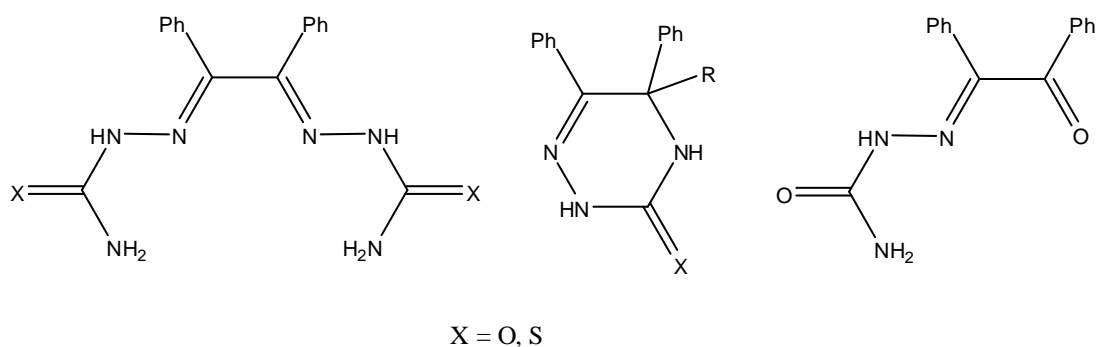
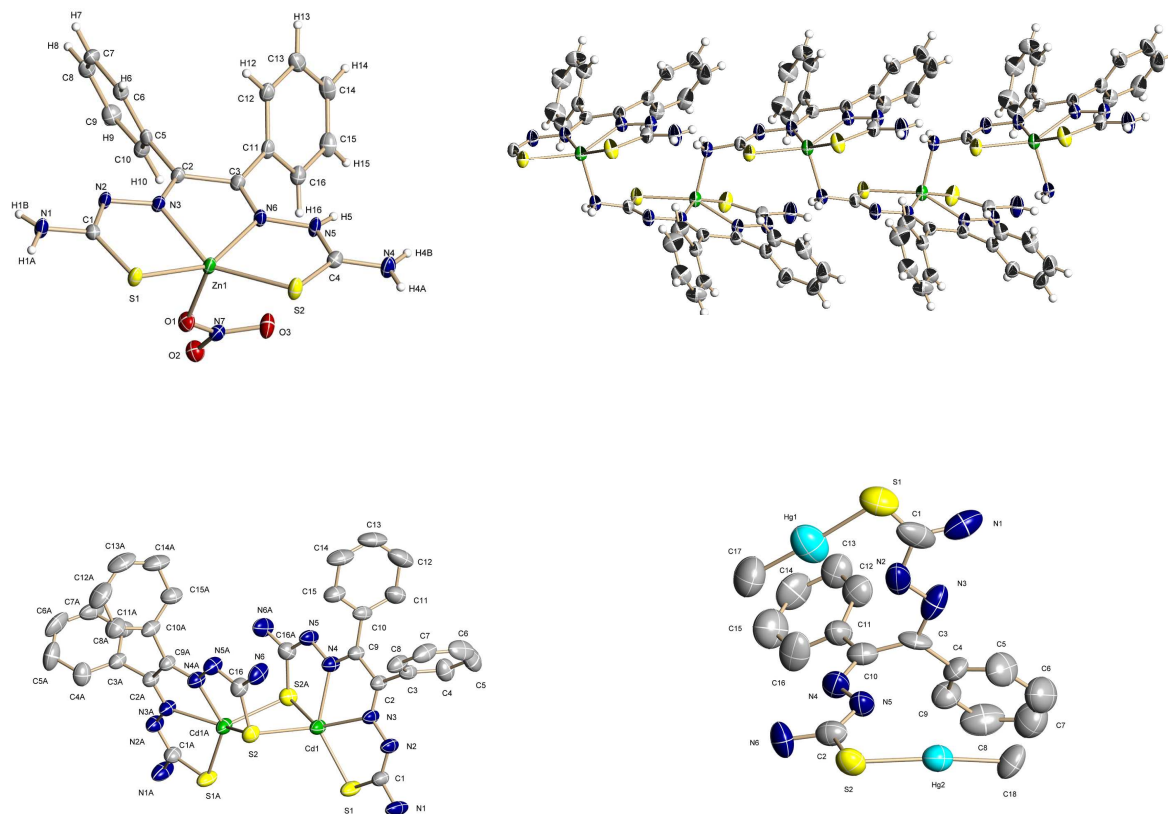


Chart 1.4

The reactions of these molecules with metal ions with different coordination characteristics were explored in different working conditions. The results obtained from the interaction of the thiosemicarbazide derivatives with transition metal salts, group 12 metals and organometallic derivatives of Sn(IV), Hg(II) and Pb(IV), pointed out that the structures of the complexes, and therefore their potential applications, depend on the substituents in the ligands, the reaction conditions and even more on the acid/base character and the preferred geometries for the metal centres [132-135]. For example, benzil bis(thiosemicarbazone) complexes with the same empirical formula, show completely different structures, ranging from monomers as the nickel(II) complex to coordination polymers for the zinc derivative, including a cadmium dinuclear mesocate complex. In all of them, the ligand acts as N_2S_2 tetradentate chelate, but with cadmium it is also sulphur bridged. The zinc(II) complex shows an unexpected behaviour for a bis(thiosemicarbazone) which had not been previously reported, in which the NH_2 group is the bridge between the metal ions (Figure 1.8) [136]. A particular behaviour is also observed in the reactions with methylmercury chloride, in this complex the benzil bis(thiosemicarbazone) only acts as sulphur bridge between two methylmercury moieties (Figure 1.8) [137].

**Figure 1.8**

Recently, the metal ions studied have been expanded to platinum(II) and palladium(II) salts. Two kind of complexes were characterised: mononuclear compounds with the bis(thiosemicarbazone) as N_2S_2 chelate and dinuclear orthometallated mesocates, with one arm acting as monodentate S to one metal centre and the other as tridentate chelate NSC to another. In the reactions with palladium, both derivatives can be selectively synthesised changing the pH and in the case of platinum they can be easily isolated due to their different solubility in the reaction mixture (Figure 1.9)[138].

**Figure 1.9**

Likewise the reactions with the triazine-3-thione have also demonstrated the high versatility of this ligand, which is always monodeprotonated and behaves normally as NS chelate, in spite of the formation of four-member chelate ring which can be formed with two different C=N groups, but it can also behave as NS bridge (Figure 1.10) [139-141].

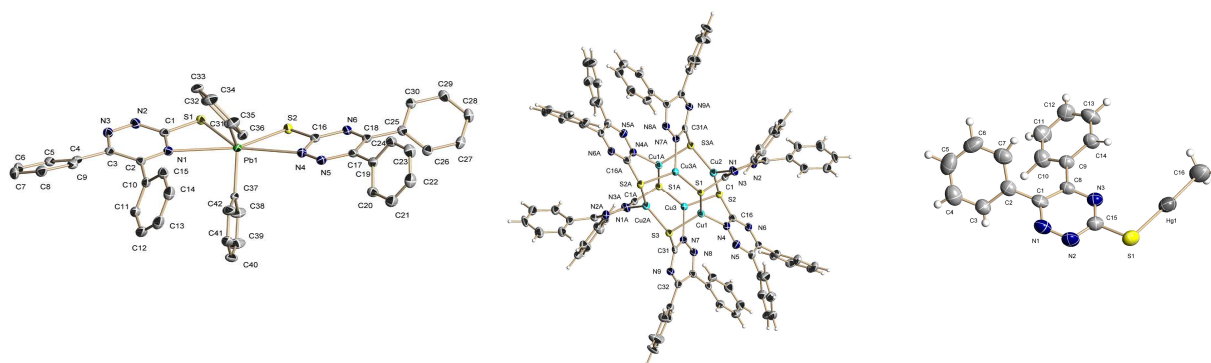


Figure 1.10

The group has also investigated the complexation *versus* cyclisation reactions of thiosemicarbazides with redox active metal ions. By the appropriate election of the solvent, pH, addition order and the metal salt, a wide range of heterocycles or metal complexes with different deprotonation grade of the ligand can be synthesised (Figure 1.11) [142,143].

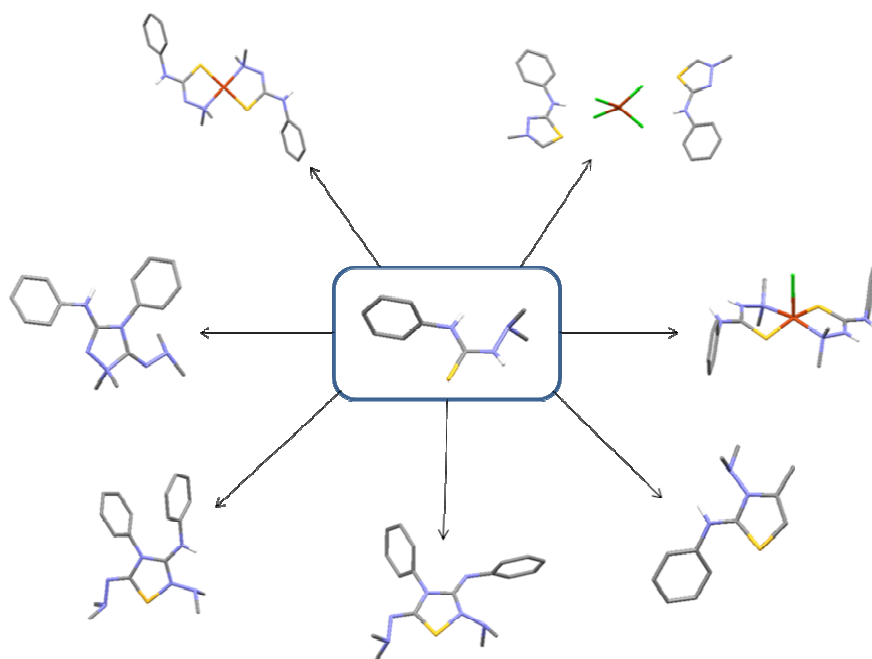


Figure 1.11

The reactivity of the bis(semicarbazone) and the bis(benzoylhydrazone) were also explored. Unlike the thiosemicarbazone ligand, the benzil bis(semicarbazone) gives with difficulty coordination compounds. To date, only one complex with Pb(II) has been fully characterised. This complex contains two neutral bis(semicarbazone) molecules with different coordination behaviour. One of them behaves as a N_2O_2 chelate, whereas the other is bonded to the lead ion only through one of the semicarbazone branches in a bidentate mode [144]. All the reactions explored with other metal ions have yielded mixtures of different compounds or in the case of rhenium, complexes with the cyclic ligand, 1,2,4-triazine-3-one (Figure 1.12) [145].

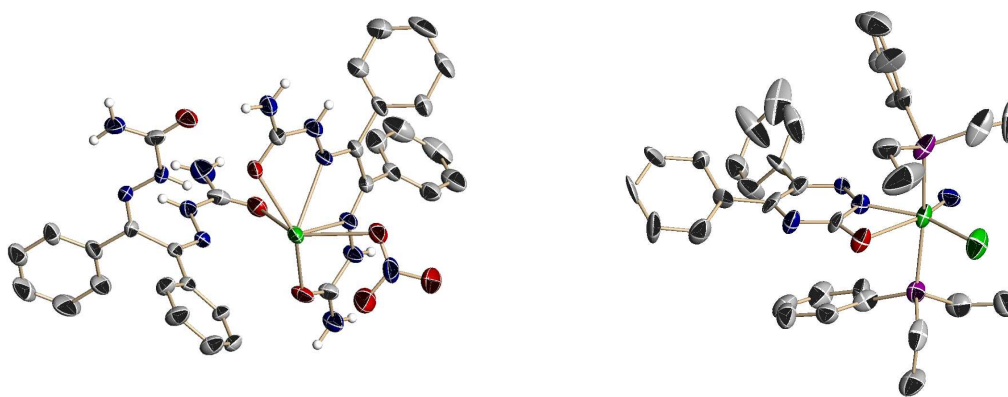
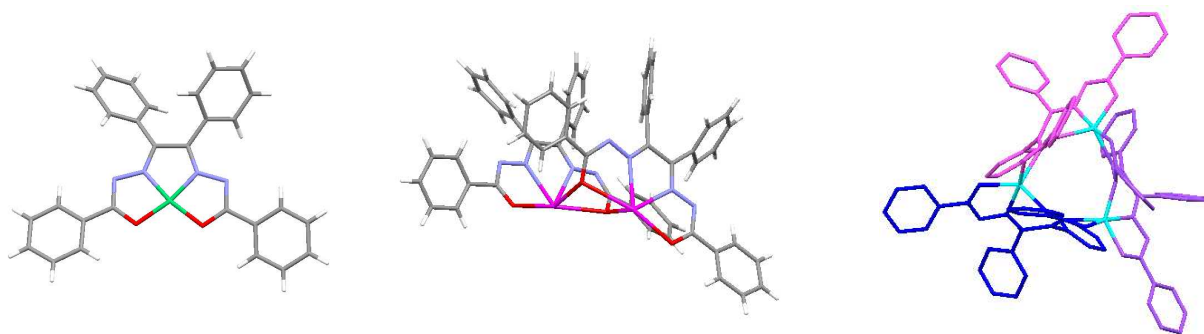


Figure 1.12

Reactions of the benzil bis(benzoylhydrazone) with divalent metal salts are a good example that shows the structures of the complexes depend on the metal coordination preferences, and they range from monomers to trinuclear helicates. In the nickel(II) complexes the ligand is doubly deprotonated and behaves as a tetradentate N_2O_2 chelate, coordination mode that leads to the formation of three five-membered chelate rings that confer high stability to the compounds. By contrast, with lead and cadmium the ligand behaves also as a bridge through one of the oxygen atoms to form dinuclear complexes and with zinc and copper is pentadentate, but tridentate N_2O chelate to one metal and bidentate NO chelate to another, to yield trinuclear helicates (Figure 1.13) [146]. Recently, we have prepared several organotin derivatives and the ligand also acts as a tetradentate fully deprotonated ligand [147].

**Figure 1.13**

Some of these complexes also show interesting biological properties. The triazine-3-thiones has been found to be active against human breast tumour cells and a collaboration with Prof. Franca Zani, from the University of Parma (Italy), has shown that zinc, cadmium and mercury derivatives of open chain ligand and cyclic ligands have antifungal and antibacterial activity [148]. The benzil bis(thiosemicarbazone) copper(II) and mercury complexes have been used for the development of electrochemical sensors for the speciation of toxic metals water samples [149-151]. Several organotin complexes with benzil bis(benzoylhydrazone) are strongly fluorescent, which makes the ligand a good candidate for developing an optical sensor for organotin species [147].

1.3. Objectives

The overall objective of this thesis is the synthesis and characterisation of new ligands based on thiosemicarbazides and their complexes, which matches the requirements to be used for cell labelling and/or as chemical sensors for toxic elements. In particular, we will study the reactivity of bis(thiosemicarbazones) and hybrid thiosemicarbazones, which provide additional functional groups, such as heteroaromatic rings. These molecules form three chelate rings, so their complex must be particularly stable, a condition required for their potential applications. The use of different dicarbonyls as well as the presence of additional heteroatoms, further expands the range of selectivity of these new compounds against a variety of metal ions. The combination of the number and nature of the donor atoms, preferred geometries for the metal centres and the reactions conditions, will determine the structure and hence the properties of the compounds obtained. The fluorescence properties of the new compound will be studied which will allow us to evaluate

their potential applications of the zinc complexes in cell labelling or the preparation of luminescent sensors for detecting cadmium and mercury.

For the design of the new molecules we have considered their capacity for yielding coordination compounds with different structures and therefore, with different potential applications. The ligands will be obtained from α -dicarbonyls with aliphatic or aromatic groups, and will contain one thiosemicarbazone branch and a heteroaromatic amine in the other limb. The nature of the ligand together with the softness and coordination preferences of the metal ions, will lead to the formation of complexes with different structures, which is the aim of this work. Variations in the ligand backbones modify the number, position and nature of the potential donor atoms and the architecture of the complexes, being possible the isolation of monomers, mesocate dimers, bishelicates, trinuclear complexes or polynuclear species. Tetradentate bis(thiosemicarbazones) are very versatile ligands and in our group we have established the factors which determine the structure of the final complex for a concrete ligand. On the other hand, these new molecules contain hydrogen atoms with different acid character, adding higher versatility.

Synthesis of the hybrid Schiff-Base thiosemicarbazone ligands

The synthesis of these molecules requires two successive condensation reactions. The determining step is the preparation of the [1+1] open-chain proligands, by reaction of a diketone with a thiosemicarbazide or a diamine, which contain a carbonyl group available to react with another amine. The dicarbonyl molecules selected are 2,3-butanedione and 1,2-diphenylethanedione. This step is highly hindered by the possible formation of undesired [1+1] cycles and [1+2] symmetric molecules.

The choice of the initial amine can be the decisive step for getting the desired proligand. In our case, the expected double-Schiff-base ligands contain one thiosemicarbazone branch and a heteroaromatic amine (2-hydrazinopyridine or 2-hydrazinoquinoline). The thiosemicarbazides chosen are thiosemicarbazide and 4-methyl-3-thiosemicarbazide.

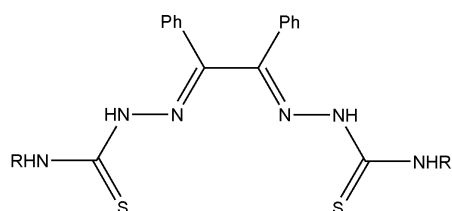
The second step is the reaction between the proligand and the other amine. This stage is also hampered, since intraligand cyclisation is still possible and the bis(symmetric) molecules containing the amine introduced in this step or the previous one can be also obtained.

Both reactions are complicated and it is necessary to design the suitable methodology to get selectively the proligand and finally the desired hybrid thiosemicarbazone. On the other hand, the control of all the reaction parameters, such as temperature, pH, concentration and even the addition order of the reagents, can be also decisive to get the expected new ligand.

Before planning the strategy and studying in depth the importance of the experimental factors in the preparation of the hybrid molecules, we will study the optimum conditions to synthesise the symmetric Schiff-bases: benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone) and benzil bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone) to check the methodology that was used for the reactions with thiosemicarbazide and to try to extend it to the synthesis of the hybrid molecules.

The nomenclature used for the ligands starts with the number of acidic hydrogens followed by the carbonyl precursor (2,3-butanodione, diacetyl or A; 1,2-diphenylethanedione, benzil or B), the thiosemicarbazides (thiosemicarbazide, Ts; 4-methyl-3-thiosemicarbazide, MeTs or 4-phenyl-3-thiosemicarbazide, PhTs) and finally the heteroaromatic amine (2-hydrazinopyridine, P or 2-hydrazinoquinoline, Q).

Symmetric derivatives from benzil



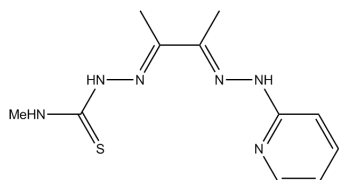
R = Me, Benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone), $H_2B(MeTs)_2$
 R = Ph, Benzil bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone), $H_2B(PhTs)_2$

Chart 1.5

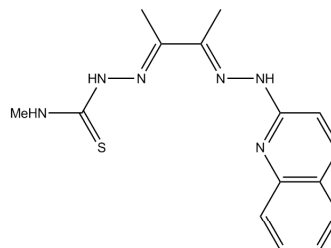
We will study the selective synthetic routes to prepare these molecules, since their synthesis can be affected by the formation of the undesired cyclic [1+1] condensation products, as we have previously observed in the preparation of benzil bis(thiosemicarbazone). Both molecules are expected to act, at least, as N_2S_2 ligands (two imine nitrogens and two thiocarbonyl groups), because they contain four potentially donor amines and the sulphur atoms can also act as bridge. The symmetric benzil bis(4-methyl) and (4-phenyl-3-thiosemicarbazone) (Chart 1.5) will permit us to study the effects that the substitution in the terminal amine has in the coordination behaviour of the ligands.

Hybrid derivatives

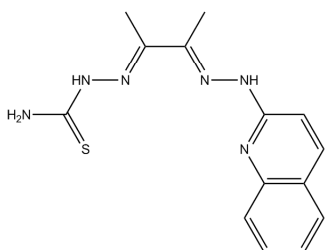
The ligands H₂AMeTsP, H₂AMeTsQ, H₂ATsQ, H₂BTsP and H₂BTsQ (Chart 1.6) contain seven donor atoms (six nitrogens and one sulphur), although the more usual coordination behaviour would be as a tetradentate N₃S. The donor systems would be formed by two imine nitrogen atoms, the pyridine/quinoline nitrogen and the thiocarbonyl group.



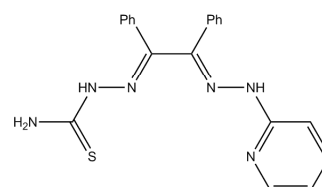
Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonepyridine)
H₂AMeTsP



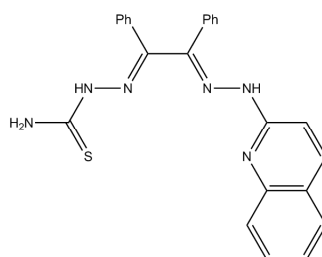
Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinoline)
H₂AMeTsQ



Diacetyl-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinoline)
H₂AMeTsQ



Benzil-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonepyridine)
H₂BTsP



Benzil-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinoline)
H₂BTsQ

Chart 1.6

The reactivity of these ligands with metal ions will allow us to determine the importance of the substitution of a thiocarbonyl group by one heteroaromatic nitrogen, changing the donor set from N₂S₂ to N₃S. This has special interest when the metal ions have a wide range of acidic character (zinc is hard, cadmium is intermediate and mercury is soft).

In addition, the influence of the steric hindrance between pyridine and quinoline will be evaluated.

The presence of a NH_2 group in the thiosemicarbazone derivatives, H_2ATsQ , H_2BTsP and H_2BTsQ also allows the possibility of forming bridges through the primary amines. Finally, the ligands from benzil provide two additional phenyl groups which can affect to the stability of these molecules and to the future complexes due to the possibility of charge delocalization and the steric hindrance.

Preparation of the coordination compounds

The metal ions chosen are zinc due to its important biological role and cadmium and mercury for their toxicity. We have established in the reactions of benzil bis(thiosemicarbazone) with metal salts that the behaviour of the ligand depends on the presence or the absence of basic medium. Therefore, the reactions with the new ligands were carried out under different reaction conditions, in particular in the presence or in the absence of lithium hydroxide, because of the presence of hydrogen atoms with different acidity in the organic molecules. The final structure of the complexes also depends on the coordination preferences of the metal ion. The reactivity of the new ligands with divalent metal ions of the same group, will allow us to correlate the influence of the size, the favourable geometry and the importance of the softness/hardness of the metal centre *versus* the donor atoms present in the ligands.

The fully characterisation of the complexes will let us to establish the factors that influence their structures and it will also advance their properties that will permit us to guess their potential applications.

Applications

The fluorescent complexes could be used to follow their cellular distribution in different cancer cell lines, in particular the zinc derivatives, due to zinc, which has increased its importance, is involved in a variety of fundamental physiological processes in the body. With respect to cadmium and mercury, which are highly toxic elements, their complexes could be used as fluorescent sensors for these metals.

One of the most interesting applications of bis(thiosemicarbazone) derivatives is as radiopharmaceuticals, in particular their copper complexes, whose future improvements depend on the synthesis of new ligands. The zinc complexes are promising compounds due

to the possibility of getting the copper derivatives by transmetallation reactions, and therefore obtaining the copper complexes containing the hybrid double-Schiff-base thiosemicarbazones, from which it will be expected show hypoxic selectivity and so a potential use as radiopharmaceuticals. In particular it is useful to obtain complexes of copper-64 in a easy way, without the synthetic problems that the direct reaction between the copper-64 salts and the ligand entails, such as a slow formation velocity, secondary reactions... This method allows the use of the right zinc salt and working conditions (temperature, reaction time, pH ...) to obtain a concrete complex and then perform the exchange of zinc by copper, which is usually a quickly process.

Work-plan

- 1.- Design and synthesis of the new Schiff-base ligands containing thiosemicarbazone moieties.
- 2.- The thorough characterisation of the new organic compounds by standard techniques: elemental analysis, infrared spectroscopy, mass spectrometry, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance in solution, ^{13}C nuclear magnetic resonance in solid-state and X-ray diffraction.
- 3.- The reactivity of the new ligands with zinc, cadmium and mercury nitrates will be evaluated in different reaction conditions, in particular, in the presence or in the absence of basic medium.
- 4.- Characterisation of the new complexes in the solid state by elemental analysis, infrared spectroscopy, ^{13}C and ^{113}Cd nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction.
- 5.- Characterisation of the new complexes in solution: ^1H , ^{13}C , ^{113}Cd and ^{199}Hg nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and fluorescence spectroscopy.

1.4. Reference list

- [1] K. P. Wainwright, *Adv. Inor. Chem.* **2001**, 52, 293.
- [2] E. C. Constable, “*Metals and Ligands Reactivity*”, VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 69.
- [4] E. Bartoldo, R. Bastida, C. Lodeiro, A. Rodríguez, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2004**, 48, 151.
- [5] H. Schiff, *Ann. Phys.* **1896**, 150, 193.
- [6] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 197.
- [7] T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 977.
- [8] D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhey, R. C. Chitake, P. B. Sonawane, A. S. Kumbhar, R. G. Yerade, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 49.
- [9] R. Noto, F. Buccheri, G. Cusmano, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.* **1996**, 33, 863.
- [10] H. Beraldo, D. Cambino, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2004**, 4, 31.
- [11] D. X. West, S. B. Padhey, P. B. Sonawane, *Struct. Bonding* **1991**, 76, 1.
- [12] H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis, *J. Mol. Struct.* **2003**, 645, 213 and refs. therein.
- [13] S. Shabmuga, S. Raj, H. -K. Fun, X. Zhang, Y. P. Tian, F. X. Xie, J. Ma, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, C56, 1238.
- [14] D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, P. V. Bernhardt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, C56, 341.
- [15] G. J. Palenik, D. F. Rendle, W. S. Carter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2390.
- [16] B. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 63, 127.
- [17] A. V. Ablov, R. A. Stukan, K. I. Turta, N. V. Gerbeleu, C. V. Dyatlova, N. A. Barba, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1977**, 19, 109.
- [18] D. X. West, J. K. Swearingen, T. J. Romack, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, Y. Li, R. J. Staples, *J. Mol. Struct.* **2001**, 570, 129.
- [19] T. S. Lobana, S. Khanna, R. Sharma, G. Hundal, R. Sultana, M. Chaudhary, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 1203.
- [20] J. S. Casas, E. E. Castellano, A. Macías, M. C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 353.

- [21] J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1109.
- [22] V. M. Leovac, V. I. Cesljevic, *Transition Met. Chem.* **1987**, 12, 504.
- [23] G. A. Bogadnovic, A. Spasojevic-de Biré, B. V. Prelesnik, V. M. Leovac, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, C54, 766.
- [24] D. X. West, C. E. Ooms, J. S. Saleda, H. Gebremedhin, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.* **1994**, 19, 554.
- [25] K. A. Ketcham, I. Garcia, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron* **2002**, 21, 859.
- [26] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1911.
- [27] G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Höherner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron* **2000**, 19, 841.
- [28] S. B. Jiménez-Pulido, F. M. Linares-Ordóñez, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozábal, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1096 and references therein.
- [29] M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron* **2006**, 25, 3337 and refs. therein.
- [30] S. Kubota, Y. Ueda, K. Fujikane, K. Toyooka, M. Shibuya, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1473.
- [31] L. Somogyi, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 931.
- [32] S. S. Salim, K. Saleem, M. A. Khan, *Indian J. Chem.* **1997**, 36B, 617.
- [33] G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile, L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.* **1977**, 14, 853.
- [34] R. Noto, F. Buccheri, G. Cusmano, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 1421.
- [35] R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.* **1996**, 38, 863.
- [36] J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L. M. Sanjuan, J. Sordo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1550.
- [37] R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.* **1999**, 36, 667.
- [38] V. V. Ovcharenko, V. V. Lashin, P. B. Terent'ev, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1993**, 29, 844.
- [39] S. Buscemi, M. Gruttadauria, *Tetrahedron* **2000**, 56, 999.

- [40] A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron* **2006**, 25, 3653.
- [41] L. Somogyi, *Liebigs Ann.* **1995**, 4, 721.
- [42] M. H. Shih, C. L. Wu, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10917.
- [43] M. B. Ferrari, G. G. Fava, G. Pelisi, M. C. Rodríguez-Argüelles, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3035.
- [44] A. Castiñeiras, E. Bermejo, D. X. West, *J. Mol. Struc.* **1999**, 73, 478.
- [45] J. P. Scovill, D. L. Klayman, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1991**, 63, 273.
- [46] P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 259.
- [47] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Moya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 500.
- [48] P. Gómez-Sáiz, R. García-Gil, M. A. Maestro, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2409.
- [49] M. Gruttadauria, F. Buccheri, S. Buscemi, G. Cusmano, R. Noto, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 233.
- [50] P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1345.
- [51] P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.
- [52] M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 83, 169.
- [53] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, “*Transition Metal Sulfur Chemistry*”, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.
- [54] S. Patay, “*The chemistry of thiol group*”, Ed. John Wiley and Sons, London, **1984**. Vol. 1-2.
- [55] L. Alsop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2770.
- [56] M. Christlieb, H. J. Cloughton, E. R. Cowley, J. M. Heslop, J. R. Dilworth, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 88.
- [57] M. Christlieb, J. R. Dilworth, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6194.

- [58] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5270.
- [59] A. J. M. Al-Karawi, W. Clegg, R. W. Harrington, R. A. Henderson, *Dalton Trans.* **2009**, 564.
- [60] A. D. Naik, S. M. Annigeri, U. B. Gangadharmath, V. K. Revankar, V. B. Mahale, *J. Mol. Struct.* **2002**, *616*, 119.
- [61] R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.* **2005**, 572.
- [62] B. M. Paterson, J. M. White, P. S. Donnelly, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2831.
- [63] K. Nomiya, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, N. C. Kasuga, H. Yokoyama, S. Nakano, K. Onodera, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 601.
- [64] R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Forneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.* **2008**, 6776 and references therein.
- [65] L. J. Ackerman, P. E. Fanwick, M. A. Green, E. John, W. E. Running, J. K. Swearingen, J. W. Webb, D. X. West, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2759.
- [66] J. K. Lim, C. J. Mathias, M. Green, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 132.
- [67] A. Roth, A. Buchholz, M. Rudolph, E. Schütze, E. Kothe, W. Plass, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1571.
- [68] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. White, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 496.
- [69] B. M. Paterson, J. A. Karas, D. B. Scanlon, J. M. White, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.* **2010**, 1884.
- [70] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1871.
- [71] S. Naskar, M. Corbella, A. J. Blake, S. Kumar Chattopadhyay, *Dalton Trans.* **2007**, 1150 and references therein.
- [72] E. C. Constable, “*Comprehensive Supramolecular Chemistry*”, ed. J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. McNicol, F. Vögtle, J. P. Sauvage, M. W. Hosseini, Pergamon, Oxford, **1996**, vol. 9.
- [73] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457.
- [74] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, Vázquez-López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3852.

- [75] N. G. Charles, E. A. H. Griffith, P. F. Rodesile, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2717 and references therein.
- [76] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez-López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 4182.
- [77] Y. Pang, S. Cui, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10317 and references therein.
- [78] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [79] G. Aromí, P. Gámez, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 964.
- [80] A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 210, 11.
- [81] E. Labisbal, A. Castiñeiras, C. A. Brown, D. X. West, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 230.
- [82] C. -Y. Duan, X. -Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1395.
- [83] C. -Y. Duan, X. -Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1397.
- [84] X. -Q. Che, Y. -X. Gao, J. -W. Wang, *Acta Cryst.* **2006**, C62, M440.
- [85] M. G. B. Drew, S. De, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2967.
- [86] M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.* **2010**, 1191.
- [87] R. Pedrido, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10862.
- [88] M. C. Rodríguez-Arguelles, P. Tournon-Touceda, R. Cao, A. M. García-Deibe, P. Pelagatti, C. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 35.
- [89] M. C. Rodríguez-Arguelles, E. C. López-Silva, J. Sanmartín, P. Pelagatti, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 2231.
- [90] G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601.
- [91] N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokohama, S. Nakano, N. Shimada, C. Kouma, K. J. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 96, 298.
- [92] N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, K. J. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 84, 55.
- [93] S. A. Khan, P. Kumar, R. Joshi, P. F. Iqbal, K. Saleen, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 2019.
- [94] R. Prabhakaran, S. V. Renukadevi, R. Karvembu, R. Huang, J. Mautz, G. Huttner, R. Subashkumar, K. Natajaran, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 268.
- [95] D. X. West, C. S. Carlson, A. C. Whyte, *Transition Met. Chem.* **1990**, 15, 43.
- [96] D. X. West, I. Thientanavanich, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.* **1995**, 20, 303.

- [97] R. K. Agarwal, L. Singh, D. K. Sharma, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2006**, 59509 references therein.
- [98] D. C. Greenbaum, Z. Mackey, E. Hansell, P. Doyle, J. Gut, C. R. Caffrey, J. Lehrman, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, K. Chibale, *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 3212.
- [99] N. Fujii, J. P. Mallari, E. J. Hansell, Z. Mackey, P. Doyle, Y. M. Zhou, J. Gut, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, R. K. Guy, *Bioorganic. Med. Chem. Letters* **2005**, 15, 121.
- [100] T. P. Stanojkovic, D. Kovala-Demertzi, A. Primikyri, I. García-Santos, A. Castiñeiras, Z. Juranic, M. A. Demertzis, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 467.
- [101] D. X. West, A. E. Liberta, K. G. Rajendran, I. H. Hall, *Anticancer Drugs* **1993**, 4, 241.
- [102] I. H. Hall, M. C. Miller, D. X. West, *Metal-Based Drugs* **1997**, 4, 89.
- [103] I. H. Hall, M. C. Miller, D. X. West, *Metal-Based Drugs* **1997**, 4, 89.
- [104] A. E. Liberta, D. X. West, *Biometals* **1992**, 5, 121.
- [105] J. G. Cory, A. H. Cory, Eds.; “*International Encyclopaedia of Pharmacology and Therapeutics*”, Pergamon Press, New York, **1989**.
- [106] A. I. Matesanz, P. Souza, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, 9, 1389.
- [107] M. B. Ferrari, G. G. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, 70, 145.
- [108] H. Zhang, R. Thomas, D. Oupicky, F. Peng, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, 13, 47.
- [109] A. G. Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 119 and references therein.
- [110] D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *Chemotherapy* **2007**, 53, 148.
- [111] J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, M. L. Pérez-Parallé, A. Sánchez, A. Sánchez-González, J. Sordo, A. Touceda, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 33.
- [112] M. Kadarkaraisamy, A. G. Sykes, *Polyhedron* **2007**, 26, 1323.
- [113] J. N. Ngwendson, A. Banerjee, *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 7316.
- [114] W. Cai, J. Rao, S. S. Gambhir, X. Chen, *Mol. Cancer. Ther.* **2006**, 5, 2624.
- [115] Y. Fujibayashi, H. Taniuchi, Y. Yonekura, J. Konishi, A. Yokoyama, *J. Nucl. Med.* **1997**, 38, 1155.

- [116] J. L. J. Dearling, J. S. Lewis, M. J. Welch, D. W. McCarthy, P. J. Blower, *Chem. Commun.* **1998**, 22, 2531.
- [117] R. I. Maurer, J. P. Blower, J. R. Dilworth, C. A. Reynolds, Y. Zheng, G. E. D. Mullen, *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 1420.
- [118] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. H. Heslop, S. J. Rattcliffe, *Dalton Trans.* **2007**, 209.
- [119] A. R. Cowley, J. Davis, R. Dobson, A. Nightingale, J. M. Peach, B. Shore, D. Kerr, L. Seymour, *Chem. Commun.* **2005**, 7, 845.
- [120] J. P. Holland, F. I. Aigbirhio, H. M. Betts, P. D. Bonnitcho, P. Burke, M. Christlieb, G. C. Churchill, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. C. Green, J. M. Peach, R. S. Vasudevan, J. E. Warren, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 465.
- [121] S. I. Pascu, P. A. Waghorn, T. D. Conry, H. M. Betts, J. R. Dilworth, G. C. Churchill, T. Pokrovskaya, M. Christlieb, F. I. Aigbirhio, J. E. Warren, *Dalton Trans.* **2007**, 4988.
- [122] Z. Liu, C. Zhang, Y. Li, Z. Wu, F. Qian, X. Yang, W. He, X. Gao, Z. Guo, *Org. Lett.* **2009**, 11, 795.
- [123] F. Qian, C. Zhang, Y. Zhang, W. He, X. Gao, P. Hu, Z. Gou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1460.
- [124] T. Kawamoto, M. Nishiwaki, Y. Tsunekawa, K. Nozaki, T. Konno, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3095.
- [125] J. P. Holland, P. J. Barnard, S. R. Bayly, H. M. Betts, G. C. Churchill, J. R. Dilworth, R. Edge, J. C. Green, R. Hueting, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1895.
- [126] S. Lim, K. A. Price, S. -F. Chong, B. M. Paterson, A. Caragounis, K. J. Barnham, P. J. Crouch, J. M. Peach, J. R. Dilworth, A. R. White, P. S. Donnelly, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, 15, 225.
- [127] G. Buncic, P. S. Donnelly, J. M. White, M. Zimmermann, Z. Xiao, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3071.
- [128] H. M. Betts, P. J. Barnard, S. R. Bayly, J. R. Dilworth, A. D. Gee, J. P. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8416.
- [129] P. Souza, M. A. Mendiola, A. Arquero, V. Fernández, E. Gutiérrez-Puebla, C. Ruiz-Valero, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 263.
- [130] A. Arquero, M. Cañadas, M. Martinez-Ripoll, M. A. Mendiola, A. Rodriguez, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11271.

- [131] A. Blanco, E. López-Torres, M. A. Mendiola, E. Brunet, M. T. Sevilla, *Tetrahedron* **2002**, 58, 1525.
- [132] E. López-Torres, M. A. Mendiola, J. Rodríguez-Procopio, M. T. Sevilla, E. Colacio, J. M^a Moreno, I. Sobrados, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 323, 130.
- [133] D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, J. R. Procopio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4401.
- [134] D. G. Calatayud, E. López Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10434.
- [135] E. López-Torres, D. G. Calatayud, M. A. Mendiola, *Polyhedron* **2008**, 27, 2507.
- [136] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5222.
- [137] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, J. R. Procopio, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2471.
- [138] E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1735.
- [139] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, J. R. Procopio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2711.
- [140] E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Polyhedron* **2005**, 24, 1435.
- [141] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3103.
- [142] E. López-Torres, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, *Dalton Trans.* **2007**, 1194.
- [143] E. López-Torres, J. R. Dilworth, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3012.
- [144] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Polyhedron* **2009**, 28, 221.
- [145] E. López-Torres, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2890.
- [146] E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Dalton Trans.* **2009**, 7639.
- [147] E. López-Torres, A. L. Medina-Castillo, J. F. Fernández-Sánchez, M. A. Mendiola, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.07.002
- [148] F. Zani, D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, Conference Book, EUROBIC8, **2006**.
- [149] M. J. Gismera, M. A. Mendiola, J. Rodríguez-Procopio, M. T. Sevilla, *Analytica Chim. Acta* **1999**, 385, 143.
- [150] J. Ruipérez, M. A. Mendiola, M. T. Sevilla, J. R. Procopio, L. Hernández, *Electroanalysis* **2002**, 14, 532.
- [151] M. Colilla, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, M. T. Sevilla, *Electroanalysis* **2005**, 17, 933.

2. Experimental

2.1. Reagents and solvents

The reagents and solvents have been used as received.

2.1.1. Reagents

- Thiosemicarbazide (Fluka). Assay >99%. Mw: 91.14 g/mol.
- 4-methyl-3-thiosemicarbazide (Aldrich). Assay 97%. Mw: 105.16 g/mol.
- 4-phenyl-3-thiosemicarbazide (Aldrich). Assay 99%. Mw: 167.23 g/mol.
- 2,3-butanodione (Aldrich). Assay 97%. Mw: 86.09 g/mol, d: 0.985 g/cm³.
- Benzil (Aldrich). Assay 98%. Mw: 210.23 g/mol.
- 2-chloroquinoline (ABCR). Assay 99%. Mw: 163.61 g/mol.
- 2-hydrazinopyridine (Aldrich). Assay 97%. Mw: 109.13 g/mol.
- Hydrazine monohydrate (Prolabo). Assay 98%. Mw: 50.06 g/mol, d: 1.03 g/cm³.
- Mercury(II) nitrate monohydrate (Fluka). Assay >99%. Mw: 342.62 g/mol.
- Cadmium(II) nitrate tetrahydrate (Panreac). Assay 99%. Mw: 308.49 g/mol.
- Zinc(II) nitrate hexahydrate (Panreac). Assay >98%. Mw: 297.47 g/mol.
- Lithium hydroxide monohydrate (Panreac). Assay 99%. Mw: 41.96 g/mol.

2.1.2. Solvents

- Dried methanol (max 0.005% of water) with 4Å molecular sieves (Scharlau).
- Dried ethanol (HPLC grade) with 4Å molecular sieves (Scharlau).
- Dimethyl sulfoxide (Panreac and Carlo Erba). Assay 99%.
- CDCl₃, DMSO-*d*₆, MeOD-*d*₄ and D₂O (Scharlau and SDS). Assay 99.8% for NMR spectra.
- Methanol, ethanol, dimethylformamide and acetonitrile (Panreac).

2.2. Experimental study methods

2.2.1. Elemental analysis, melting points and conductivity

Microanalysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur, were carried out using a LECO CHNS-932 Elemental Analyzer, in the Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) of the Universidad Autónoma de Madrid.

Melting points was measured in a SMP3 from Bibby, Stuart Scientific, melting point instrument.

Conductivity was measured using freshly prepared DMF solutions (*ca.* 10^{-3} M) at 25 °C with a Crison EC-Meter BASIC 30+ instrument, using the reference values proposed by Geary [1].

2.2.2. Mass spectrometry

Fast atom bombardment mass spectra (FAB)⁺ were recorded on a V.G. Auto Spec instrument using Cs as the fast atom and *m*-nitrobenzylalcohol (*m*-NBA) as the matrix.

Electrospray mass spectra (ESI⁺) were performed with an ion trap instrument LCQ Deca XP plus (Thermo Instruments). An ESI source was used in positive ionization mode. The instrumental parameters were set as follows: mass range scanned from *m/z* 500-2000; Source Voltage (KV): 4.5; Seath gas flow rate: 11; Capillary Temperature (°C): 250; Capillary Voltage (V): 38 and Tube Lens Voltage (V): 30.

These experiments were carried out in the Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) of the Universidad Autónoma de Madrid.

The spectra are included in the Annex (CD-ROM).

2.2.3. Infrared spectroscopy

IR spectra in the 4000–400 cm^{-1} range were recorded in KBr pellets on a Jasco FT/IR-410 spectrophotometer. The spectra are included in the Annex (CD-ROM).

2.2.4. Nuclear magnetic resonance

NMR spectra in solution were recorded on a Bruker AMX-300 or a Bruker AMX-500 spectrometer in the Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) of the Universidad Autónoma de Madrid, using DMSO-*d*₆, MeOD-*d*₄, CDCl₃, or D₂O as solvents and TMS as internal reference for ¹H and ¹³C spectra, and using as absolute references Hg(Me)₂ for ¹⁹⁹Hg and Cd(Me)₂ for ¹¹³Cd.

¹³C CP/MAS NMR spectra were recorded at 298 K in a Bruker AV400WB spectrometer in the Servicio Interdepartamental de Investigación of the Universidad Autónoma de Madrid, equipped with a 4 mm MAS NMR probe (magic-angle spinning) and obtained using cross-polarisation pulse sequence. The external magnetic field was 9.4 T, the

sample was spun at 10-14 kHz and spectrometer frequencies were set to 100.61 MHz. For the recorded spectra a contact time of 4 ms were used and recycle delays of 4 s were used. Chemical shifts are reported relative to TMS, using the CH group of adamantane as a secondary reference (29.5 ppm). ^{113}Cd CP/MAS NMR spectra were recorded in the same spectrometer and the chemical shifts are reported relative to $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0.1 M, using $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as secondary reference (-100 ppm).

To compare the ^{113}Cd spectra obtained in solution and in the solid state, the ^{113}Cd chemical shifts in solution are referenced to $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, so 642 ppm are added to the values obtained with $\text{Cd}(\text{Me})_2$.

The spectra are included in the Annex (CD-ROM).

2.2.5. Structural determination by X-ray diffraction

Single-crystal X-ray diffraction measurements for $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$, HBMeTsOCH_3 , HBPhTsOCH_3 , $\text{HBPhTsOH} \cdot \text{DMSO}$, $[\text{Zn}(\text{HAMEtsQ})(\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **8** $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2)][\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**, and $[\text{Cd}(\text{HAMEtsQ})(\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **11** were performed using a Bruker SMART 6K CCD area-detector three-circle diffractometer with a MAC Science Co., Ltd. Rotating Anode (Cu K_α radiation, $k = 1.54178 \text{ \AA}$) generator equipped with Goebel mirrors at settings of 50 kV and 110 mA in the Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) of the Universidad Autónoma de Madrid.

Data for HAQ, $[\text{H}_4\text{BQ}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})]_n$, $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2)]$ **3**, $[\text{Zn}(\text{AMEtsQ})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMSO}$ **9**, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{AMEtsQ})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **10**, $[[\text{Hg}(\text{HAMEtsQ})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ **13**, $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{AMEtsQ})]\text{NO}_3$ **16**, $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{HAMEtsQ})]$ **17**, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{AMEtsP})]$ **21**, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{AMEtsP})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **22**, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{AMEtsP})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ **23**, $[\text{Zn}(\text{HAMEtsP})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **24**, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{HAMEtsP})]_2$ **25**, $[\text{Hg}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{AMEtsP})]\text{NO}_3$ **32**, $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{HATsQ})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **36**, $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{BTsP})]\text{NO}_3$ **38** and $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{BTsP})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **39**, were collected on a Bruker AXS Kappa Apex-II diffractometer equipped with an Apex-II CCD area detector using a graphite monochromator (Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) in the Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) of the Universidad Autónoma de Madrid. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections (SADABS) [2] to be applied using multiple measurements of symmetry-equivalent reflections. The raw

intensity data frames were integrated with the SAINT program, which also applied corrections for Lorentz and polarisation effects [3].

The software package SHELXTL version 6.10 was used for space group determination, structure solution and refinement [4]. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) [5], completed with difference Fourier syntheses, and refined with full-matrix least squares using SHELXL-97 minimizing $\omega(F_0^2 - F_c^2)$. Weighted R factors (R_w) and all goodness of fit S are based on F^2 ; conventional R factors (R) are based on F [6]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters and in most of the cases hydrogen atoms were located by difference maps, although were positioned geometrically after each cycle of refinement. All scattering factors and anomalous dispersions factors are contained in the SHELXTL 6.10 program library.

The crystal and structure refinement data for the organic compounds are summarised in Tables I and II and for the complexes in Tables III to VII.

Compound	H ₂ B(MeTs) ₂	HBMeTsOCH ₃	HBPhTsOCH ₃	HBPhTsOH.DMSO
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ S ₂	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ OS	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₂ S ₂
Formula weight	384.52	311.40	373.46	437.56
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	P2(1)/c	P-1	Pn
a/Å	27.8876(11)	8.7829(3)	6.7781(2)	5.9258(2)
b/Å	10.9794(4)	14.4974(6)	11.3880(3)	11.6604(4)
c/Å	19.8996(7)	12.6161(4)	13.1330(3)	31.0785(10)
α°	90	90	86.843(2)	90
β°	129.648(2)	102.9000(10)	75.471(2)	92.873(2)
γ°	90	90	74.549(2)	90
Volume/ Å ³	4691.5(3)	1565.85(10)	945.76(4)	2144.74(12)
Z	8	4	2	4
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.089	1.321	1.311	1.355
Absorption coefficient mm ⁻¹	2.150	1.873	1.646	2.452
F(000)	1616	656	392	920
GOF	1.084	1.032	1.044	1.009
Reflections collected	16309	14601	5890	12397
Independent reflections	4449 [R(int) = 0.0661]	2915 [R(int) = 0.0281]	3047 [R(int) = 0.0181]	6757 [R(int) = 0.0391]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1711	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0860	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0911	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0925
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	0.619 and -0.345	0.325 and -0.175	0.249 and -0.187	0.373 and -0.216

Table I. Crystal and structure refinement data for H₂B(MeTs)₂, HBMeTsOCH₃, HBPhTsOCH₃ and HBPhTsOH.DMSO

Compound	HAQ	[H ₄ BQ ₂]Cl ₂ .2CH ₃ OH	[H ₃ BTsP]NO ₃ .2CH ₃ OH	[H ₃ BTsQ]Cl.2CH ₃ OH
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O	C ₃₆ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ O ₂	C ₂₂ H ₂₇ N ₇ O ₅ S	C ₂₆ H ₂₉ ClN ₆ O ₂ S
Formula weight	227.26	657.62	501.57	525.06
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/n	P-1	P-1	P-1
a/Å	8.9787(4)	11.3486(8)	8.4180(6)	9.933(3)
b/Å	11.8825(6)	12.4388(10)	10.8682(8)	10.761(3)
c/Å	10.6388(5)	12.9475(9)	13.9949(9)	13.235(4)
α°	90	114.246(2)	85.301(3)	95.702(8)
β°	92.397(2)	97.638(3)	76.974(3)	100.324(9)
γ°	90	92.894(3)	83.806(4)	107.491(9)
Volume/ Å ³	1134.05(9)	1640.5(2)	1237.95(15)	1309.6(7)
Z	4	2	2	2
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.331	1.331	1.346	1.332
Absorption coefficient mm ⁻¹	0.088	0.241	0.178	0.261
F(000)	480	692	528	552
GOF	1.037	1.049	1.087	1.000
Reflections collected	31475	40468	62188	12520
Independent reflections	2694 [R(int) = 0.0388]	7193 [R(int) = 0.0405]	7444 [R(int) = 0.0369]	5310 [R(int) = 0.0518]
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.1030	R1 = 0.0649, wR2 = 0.1716	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0968	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1043
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	0.360 and -0.194	1.275 and -0.658	0.497 and -0.357	0.292 and -0.327

Table II. Crystal and structure refinement data for HAQ, [H₄BQ₂]Cl₂.2CH₃OH, [H₃BTsP]NO₃.2CH₃OH and [H₃BTsQ]Cl.2CH₃OH

Compound	2	3
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₂ Cd ₂ N ₁₆ O ₁₄ S ₄	C ₁₈ H ₂₀ HgN ₈ O ₆ S ₂
Formula weight	1275.90	709.13
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	Ibca
a/Å	9.396(4)	14.0864(17)
b/Å	12.069(5)	16.8926(19)
c/Å	23.862(11)	19.618(2)
α°	83.65(3)	90
β°	86.63(3)	90
γ°	68.10(2)	90
Volume/ Å ³	2495.0(19)	4668.3(10)
Z	2	8
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.698	2.018
Absorption coefficient mm ⁻¹	9.072	6.827
F(000)	1284	2752
GOF	1.028	1.076
Reflections collected	19983	36655
Independent reflections	8342 [R(int) = 0.0427]	2391 [R(int) = 0.0713]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0960	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0524
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	0.862 and -0.760	2.061 and -0.766

Table III. Crystal and structure refinement data for **2** and **3**

Compound	8	9.DMSO	10	11	13.nDMSO
Empirical formula	C ₃₂ H ₄₆ N ₁₄ O ₁₀ S ₂ Zn ₂	C ₁₇ H ₂₄ N ₆ O ₂ S ₂ Zn	C ₁₅ H ₂₄ CdN ₈ O ₉ S	C ₁₆ H ₂₃ CdN ₇ O ₅ S	C ₁₇ H ₂₃ HgN ₇ O ₅ S ₂
Formula weight	981.69	473.91	604.88	537.87	670.13
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c	P-1	P-1	Cc
a/Å	9.1145(4)	9.1859(6)	9.5909(8)	9.3384(2)	15.460(2)
b/Å	9.5876(4)	24.3847(13)	11.4287(11)	9.5141(3)	22.132(3)
c/Å	12.6506(6)	9.3808(6)	11.8915(11)	12.7202(5)	7.5636(11)
α°	103.605(3)	90	113.464(4)	102.125(2)	90
β°	93.170(3)	96.112(4)	94.039(5)	95.684(2)	117.775(7)
γ°	105.265(2)	90	106.783(5)	106.123(2)	90
Volume/ Å ³	1028.43(8)	2089.3(2)	1118.93(18)	1046.47(6)	2289.8(5)
Z	1	4	2	2	4
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.585	1.507	1.795	1.707	1.944
Absorption coefficient mm ⁻¹	3.004	1.401	1.135	9.681	6.948
F(000)	508	984	612	544	1304
GOF	1.026	1.173	1.061	1.057	1.021
Reflections collected	12621	25847	31148	10626	32343
Independent reflections	3787 [R(int) = 0.0280]	4779 [R(int) = 0.0466]	4893 [R(int) = 0.0438]	3621 [R(int) = 0.0365]	6495 [R(int) = 0.0573]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0683	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1034	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0616	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0665	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0630
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	0.350 and -0.400	1.292 and -0.627	1.048 and -0.457	0.816 and -0.719	1.162 and -1.572

Table IV. Crystal and structure refinement data for **8**, **9.DMSO**, **10**, **11** and **13.nDMSO**

Compound	16	17.4DMSO
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₇ O ₃ SZn	C ₂₃ H ₄₁ ClN ₆ O ₄ S ₅ Zn
Formula weight	477.24	726.74
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/c	P-1
a/Å	9.5318(5)	8.5673(4)
b/Å	14.5962(9)	13.6141(7)
c/Å	14.3809(8)	15.3029(8)
α°	90	110.951(3)
β°	109.080(2)	91.421(2)
γ°	90	96.406(2)
Volume/ Å ³	1890.87(19)	1652.43(14)
Z	4	2
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.676	1.461
Absorption coefficient mm ⁻¹	1.584	1.178
F(000)	976	760
GOF	1.009	1.150
Reflections collected	22268	61963
Independent reflections	5860 [R(int) = 0.0455]	7789 [R(int) = 0.0404]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0870	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0840
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	0.704 and -0.788	1.508 and -0.522

Table V. Crystal and structure refinement data for **16** and **17.4DMSO**

Compound	21	22	23.1/2H ₂ O	24	25	32
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₆ N ₈ O ₆ SZn	C ₁₂ H ₂₀ CdN ₈ O ₇ S	C ₂₂ H ₃₈ Hg ₂ N ₁₆ O ₁₅ S ₂	C ₁₁ H ₁₇ N ₇ O ₄ SZn	C ₂₂ H ₃₀ Cd ₂ N ₁₄ O ₆ S ₂	C ₁₁ H ₁₆ HgN ₈ O ₆ S
Formula weight	453.75	532.82	1231.98	408.75	875.52	588.97
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	P2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> /Å	8.7527(7)	8.4550(5)	9.5144(13)	11.1102(12)	16.952(3)	9.4312(9)
<i>b</i> /Å	10.9369(8)	13.7773(8)	9.6117(14)	8.3369(8)	19.151(2)	14.2300(12)
<i>c</i> /Å	18.9879(15)	16.6813(9)	11.1951(15)	18.4904(19)	13.835(2)	13.0094(13)
α /°	73.368(2)	90	78.077(5)	90	90	90
β /°	89.504(2)	97.642(3)	69.858(5)	103.244(6)	114.800(5)	103.854(6)
γ /°	80.311(2)	90	73.849(5)	90	90	90
Volume/ Å ³	1715.3(2)	1925.90(19)	518.58(3)	1667.1(3)	4077.3(10)	1695.1(3)
Z	4	4	1	4	4	4
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.757	1.838	2.233	1.629	1.426	2.308
Absorption coefficient mm ⁻¹	1.604	1.297	8.572	1.631	1.193	9.255
F(000)	928	1072	594	840	1744	1128
GOF	1.1318	1.053	1.082	1.058	1.1527	1.009
Reflections collected	43964	33590	16199	31908	16406	23041
Independent reflections	6938 [R(int) = 0.0607]	5439 [R(int) = 0.0673]	3694 [R(int) = 0.0486]	3667 [R(int) = 0.065]	3865 [R(int) = 0.0521]	4207 [R(int) = 0.0683]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1017	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0768	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0541	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0727	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1539	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0702
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	-1.046 and 1.025	-1.158 and 0.730	-0.810 and 0.898	-0.342 and 0.648	-0.894 and 1.462	2.624 and -0.814

Table VI. Crystal and structure refinement data for **21**, **22**, **23.1/2DMSO**, **24**, **25** and **32**

Compound	36.CH ₃ OH	38	39.CH ₃ OH
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₉ Cl N ₆ OSZn	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₇ O ₃ SZn	C ₂₁ H ₂₂ CdN ₈ O ₇ S
Formula weight	432.24	537.29	642.93
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a/Å	6.9192(4)	9.2420(16)	10.5055(7)
b/Å	8.8377(4)	11.732(2)	10.8453(7)
c/Å	14.7087(7)	11.9014(18)	11.9664(8)
α°	89.590(3)	89.439(7)	92.044(3)
β°	82.067(3)	70.885(6)	100.350(3)
γ°	79.138(3)	67.999(6)	111.510(3)
Volume/ Å ³	874.70(8)	1121.1(3)	1240.10(14)
Z	2	2	2
Density (calculated)/ Mg/m ³	1.641	1.592	1.722
Absorption coefficient mm ⁻¹	1.693	1.346	1.024
F(000)	444	548	648
GOF	1.027	1.030	1.094
Reflections collected	12583	24501	46451
Independent reflections	3541 [R(int) = 0.0615]	5749 [R(int) = 0.0354]	6376 [R(int) = 0.0344]
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1048	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0936	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0638
Largest diff. peak and hole/ e.Å ⁻³	1.467 and -0.403	0.861 and -0.597	1.142 and -0.878

Table VII. Crystal and structure refinement data for **36**.CH₃OH, **38** and **39**.CH₃OH

2.2.6. Fluorescence emission spectroscopy

Fluorescence emission spectra were recorded on a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer using freshly prepared DMSO solutions (ca. 10⁻⁴ M) at 25 °C.

2.3. Reference list

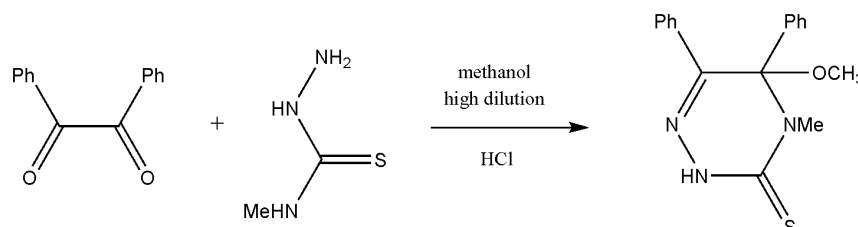
- [1] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
- [2] G. M. Sheldrick, SADABS Version 2.03, Program for Empirical Absorption Corrections, Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997-2001.
- [3] G. M. Sheldrick, SAINT+NT (Version 6.04) SAX Area-Detector Integration Program, Bruker AXS, Madison, WI, 1997-2001.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXTL (Version 6.10) Structure Determination Package, Bruker AXS, Madison, WI, 2000.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

3. Organic compounds

3.1 Synthesis of the thiosemicarbazone derivatives

3.1.1 Reactions of benzil and 4-methyl-3-thiosemicarbazide

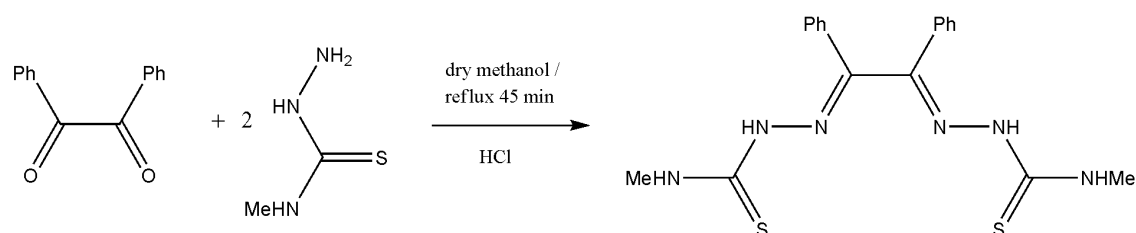
4,5-Dihydro-5-methoxy-4-methyl-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-3(2H)-thione, HBMETsOCH₃



Scheme 3.1. Synthesis of HBMETsOCH₃

A solution of 1.05 g (10.00 mmol) of 4-methyl-3-thiosemicarbazide (MeTs) in 48 mL of MeOH/2M HCl 1:1 with 1.00 mL of conc. HCl and a solution of 2.10 g (10.00 mmol) of 1,2-diphenylethanedione (benzil, B) in 200 mL of methanol, were slowly added dropwise with strong stirring to 150 mL of methanol. After completion of the addition of all the reagents the mixture was stirred for 24 h. The solution was concentrated until a crystalline white solid was obtained, which was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 85% (2.65 g). White crystals suitable for X-ray diffraction were formed by slow evaporation of the mother liquor.

Benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone), H₂B(MeTs)₂



Scheme 3.2. Synthesis of H₂B(MeTs)₂

To a solution of 1.50 g (14.26 mmol) of MeTs in 125 mL of dry methanol and 1.00 mL (11.33 mmol) of conc. HCl, a solution of 1.50 g (7.14 mmol) of B in 75 mL of dry methanol and 10 drops of conc. HCl was added. The solution was stirred under reflux for 45

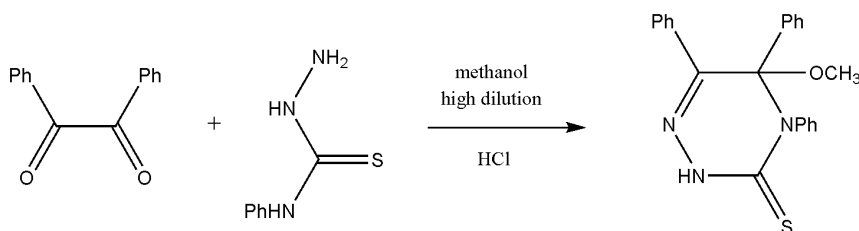
min. After cooling to room temperature the solution was concentrated until a pale yellow solid precipitated which was filtered off, washed with cold dry methanol and dried in *vacuo*. Yield: 60% (1.65 g). Recrystallisation in DMSO gave pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction.

Under other conditions the reaction did not progress or a mixture of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ and the triazine-3-thione was isolated:

- In the absence of acid or with acetic acid, the reagents were recovered.
- If ethanol was used instead of methanol, a mixture of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ and the triazine-3-thione with ethoxy inserted instead of methoxy ($\text{HBMeTsOCH}_2\text{CH}_3$) was obtained.
- If sulphuric or nitric acid was used, $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ was isolated but contaminated with the triazine-3-thione.
- If the synthesis of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ was carried out heating more than 45 min or the methanol is not anhydrous, HBMeTsOCH_3 was isolated as the major product, together with a small amount of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$.

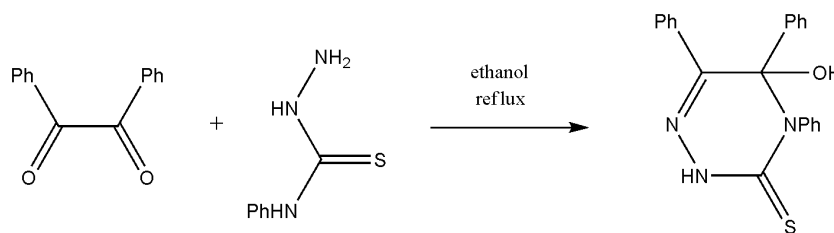
3.1.2. Reactions of benzil and 4-phenyl-3-thiosemicarbazide

4,5-Dihydro-5-methoxy-4,5,6-triphenyl-1,2,4-triazine-3(2H)-thione, HBPhTsOCH_3

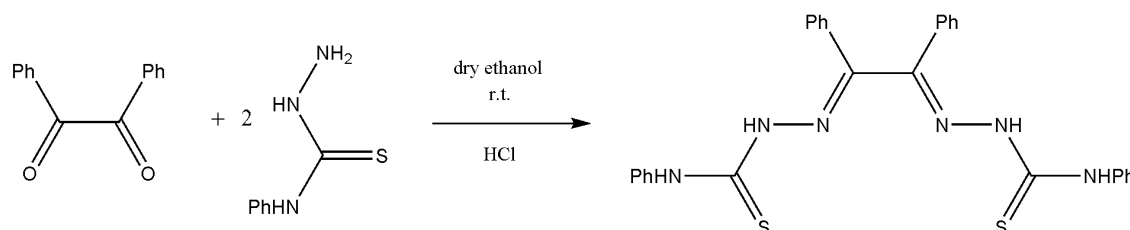


Scheme 3.3. Synthesis of HBPhTsOCH_3

The reaction was carried out following the procedure described for the synthesis of HBMeTsOCH_3 , but with 1.67 g (10.00 mmol) of 4-phenyl-3-thiosemicarbazide (PhTs). Yield: 95% (3.55 g). White crystals suitable for X-ray diffraction were formed by slow evaporation of the mother liquor.

4,5-Dihydro-5-hydroxy-4,5,6-triphenyl-1,2,4-triazine-3(2H)-thione, HBPhTsOH**Scheme 3.4.** Synthesis of HBPhTsOH

A solution of 0.21 g (1.00 mmol) of B in 20 mL of ethanol was added to a solution of 0.33 g (1.97 mmol) of PhTs in 20 mL of ethanol. The mixture was stirred under reflux for 3 h. Then the white solid formed was filtered off, washed with ethanol and dried in *vacuo*. Yield: 75% (0.27 g). Crystals suitable for X-ray diffraction studies were formed by slow evaporation of a DMSO solution.

Benzil bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone), H₂B(PhTs)₂**Scheme 3.5.** Synthesis of H₂B(PhTs)₂

A solution of 0.11 g (0.52 mmol) of B in 30 mL of dry ethanol with 1 drop of conc. HCl was added to a solution of 0.17 g (1.02 mmol) of PhTs in 20 mL of dry ethanol with 2 drops of conc. HCl. The mixture was stirred at room temperature for 3 h, then the yellow solid formed was filtered off, washed with ethanol and dried in *vacuo*. Yield: 11% (0.03 g). From the filtrate, a white solid was isolated, which was identified as the triazine-3-thione with ethoxy inserted (HBPhTsOCH₂CH₃).

Under other conditions the reaction did not take place or the triazine-3-thione derivatives were obtained as the major products, mixed with H₂B(PhTs)₂ as a by-product:

- If methanol was used instead of ethanol, HBPhTsOCH₃ was obtained contaminated with H₂B(PhTs)₂.

- If during the synthesis of $\text{H}_2\text{B}(\text{PhTs})_2$ the mixture was heated, $\text{HBPhTsOCH}_2\text{CH}_3$ was obtained as the major product.
- In the absence of acid at room temperature the reaction did not progress and under reflux HBPhTsOH was obtained.
- If acetic acid was used the reagents were recovered.

3.2. Characterisation of the thiosemicarbazone derivatives

3.2.1. Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)
HBMeTsOCH₃ C ₁₇ H ₁₇ N ₃ SO (311.40)	65.62 (65.56)	5.51 (5.50)	13.51 (13.50)	10.17 (10.30)	white	136
H₂B(MeTs)₂ C ₁₈ H ₂₀ N ₆ S ₂ (384.52)	55.90 (56.22)	5.17 (5.24)	21.71 (21.86)	16.49 (16.68)	yellow	224
HBPhTsOCH₃ C ₂₂ H ₁₉ N ₃ SO (373.47)	70.69 (70.80)	5.10 (5.09)	11.36 (11.26)	8.61 (8.58)	white	247
HBPhTsOH C ₂₁ H ₁₇ N ₃ SO (359.44)	69.96 (70.19)	4.79 (4.73)	11.69 (11.69)	8.88 (8.91)	white	193
H₂B(PhTs)₂ C ₂₈ H ₂₄ N ₆ S ₂ (509.04)	66.11 (66.14)	4.90 (4.72)	16.35 (16.53)	12.38 (12.59)	yellow	223

Theoretical data in parentheses

Table 3.1. Elemental analysis and physical properties of the ligands

The analytical data (Table 3.1) are in agreement with the proposed formulae, confirming the formation of the [1+1] and [1+2] condensation products.

3.2.2. X-ray diffraction

The crystallographic and refinement data are summarised in the Table I of the Experimental Section. The structure of **H₂B(MeTs)₂** contains a disordered molecule of DMSO of crystallisation, which could not be satisfactorily modelled. The contribution from this solvent molecule was removed from the observed data by using SQUEEZE in the software program PLATON [1]. Compound **H₂B(MeTs)₂** crystallises in the monoclinic system. This system, the space group, the cell parameters of the crystal, and the rest of the data are different from those previously published by Dilworth and co-workers [2] due to the different solvent used for the crystallisation. The crystal structure (Figure 3.1) shows that the molecule exists in the thione form, supported by the presence of hydrazinic N-H and C-S bond distances, the latter being much shorter than a single C-S bond. These data correspond

to a structure where the two 4-methyl-3-thiosemicarbazone moieties are on the same side of the single bond C(2)-C(3), which explains the deviation from the previously published structure, in which the thiosemicarbazone moieties were in *trans* position [2]. This difference can be explained by the absence of hydrogen bonds in **H₂B(MeTs)₂** recrystallised from DMSO.

Both thiosemicarbazone moieties of **H₂B(MeTs)₂** adopt an *E* configuration with respect to the C=N bond. Bond distances and angles in the thiosemicarbazone limbs are very similar (Table 3.2), and the molecular conformation of the sulphur atoms and the azomethine nitrogen atoms N(4) and N(5) are anti-periplanar with respect to the C(1)-N(2) and C(4)-N(3) bonds. The N-N distances are shorter than 1.44 Å (typical value for an N-N single bond) and agree well with those of similar thiosemicarbazones [3]. The C-S bond distances of 1.681(4) and 1.675(4) Å are intermediate between those of a single and double bond (1.82 and 1.56 Å, respectively) [4], showing the partial double-bond character implied by the canonical structures usually considered for thiosemicarbazones. The azomethine C=N bond lengths are likewise short enough to imply a partial double bond (Table 3.2).

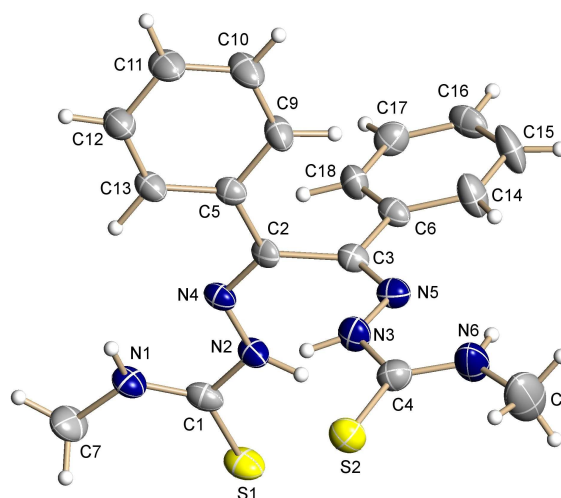


Figure 3.1. Molecular structure of **H₂B(MeTs)₂**. Thermal ellipsoids at 50% probability

The crystal structure of **HBMeTsOCH₃** (Figure 3.2) confirms the formation of the 1,2,4-triazine (Table 3.3) [5]. The C-S distance (1.684(14) Å) is much shorter than a C-S single bond, which indicates that the ligand is in the thione form. The same electron delocalisation is present in the triazine ring of the cyclic compounds **HBMeTsOCH₃**, **HBPhTsOCH₃** and **HBPhTsOH.DMSO**; whereas the C(2)-N(4) bond distances agree with

the predicted C=N bond of 1.28 Å, both C(1)-N(1) and C(1)-N(2) are considerably shorter than the single bond expected and thus have considerable double bond character. The C(3)-N(1) distances are consistent with a C-N single bond, but the C(2)-C(3) distances are slightly shorter than the predicted 1.54 Å for a single bond, and the N(2)-N(4) distances are significantly shorter than the expected N-N single bond distances. This delocalisation is in accordance with an almost planar triazine moiety of all the compounds, some π -electron density is probably derived from the thione bond, but it is in the range expected for a C=S bond. The C-O bonds are slightly shorter than the predicted for a single bond and the C(2)-C(3) bonds are longer than the 1.50 Å for a C(sp³)-C(sp²) single bond. Thus, there is no strong evidence that the two phenyl substituents or the oxygen atom contribute to the π character of the triazine. Therefore, the three nitrogen atoms of the triazine ring must delocalise their non-bonding electrons to give the ring its planarity even though there is formally only one double bond. Each NH group forms a hydrogen bond with the sulphur atom of a neighbour molecule (Figure 3.2, Table 3.4), and in **HBMeTsOCH₃** the molecules are linked together by $\pi - \pi$ interactions with a distance of 3.569 Å.

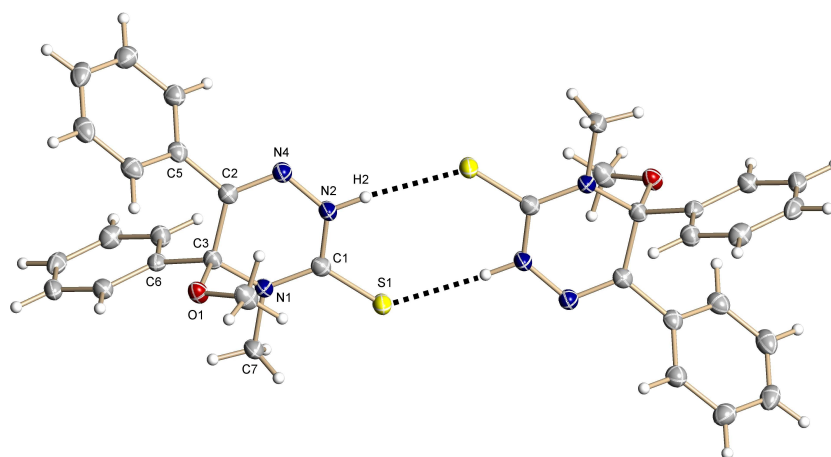


Figure 3.2. Molecular structure of HBMeTsOCH₃ including the hydrogen bonds. Thermal ellipsoids at 50% probability

The crystal structures for **HBPhTsOCH₃** and **HBPhTsOH.DMSO** (Figures 3.3 and 3.4) confirm their cyclic structures (Table 3.3). The bond distances and angles of these compounds are similar to those observed for the methyl derivative **HBMeTsOCH₃**. In the alkoxy derivative **HBPhTsOCH₃**, the molecules are linked by NH-S hydrogen bonds (Figure 3.3, Table 3.4). In addition, the molecules are linked together by $\pi - \pi$ interactions, at a distance of 3.422 Å. The presence of a molecule of DMSO in the hydroxy derivative **HBPhTsOH.DMSO** causes hydrogen bonds involving the oxygen atoms of the solvent with

the N(2)-H and with the hydrogen atom of the hydroxy group (Figure 3.4, Table 3.4). The lengths of the C-O bonds exhibit the most important differences among the cyclic compounds. The shortest C-O length, close to that of the methyl derivative **HBMeTsOH** published by other authors [6], is observed for the hydroxy derivative **HBPhTsOH.DMSO** and the largest for **HBMeTsOCH₃**. The complete sequence is **HBPhTsOH.DMSO** < **HBMeTsOH** < **HBPhTsOCH₃** < **HBMeTsOCH₃**. This order can be explained taking into account the small size of the hydrogen atom and the planar structure of the phenyl ring.

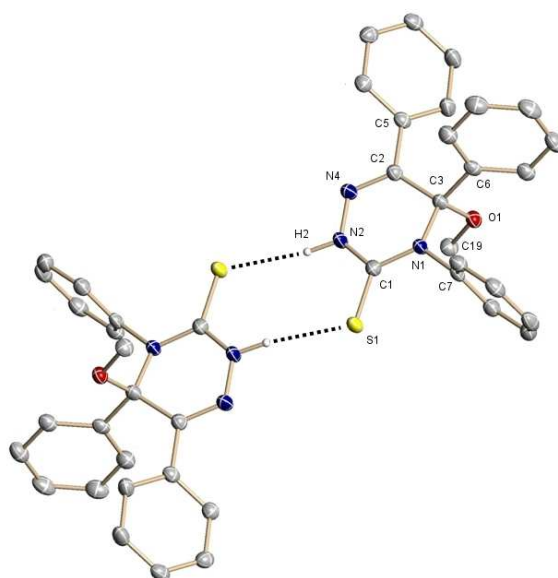


Figure 3.3. Molecular structure of HBPhTsOCH₃ including the hydrogen bonds. Thermal ellipsoids at 50% probability

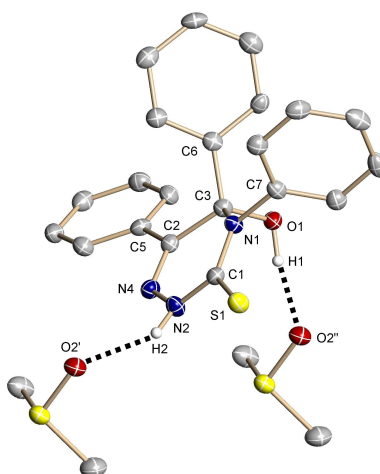


Figure 3.4. Molecular structure of HBPhTsOH.DMSO including the hydrogen bonds. Thermal ellipsoids at 50% probability

C(1)-N(1)	1.320(5)	C(8)-N(6)	1.461(6)
C(1)-N(2)	1.378(4)	C(3)-N(5)	1.287(5)
C(1)-S(1)	1.681(4)	C(3)-C(6)	1.475(5)
C(7)-N(1)	1.452(4)	N(1)-H(1)	0.90(5)
C(2)-N(4)	1.302(4)	N(2)-N(4)	1.370(4)
C(2)-C(5)	1.465(5)	N(2)-H(2)	0.91(6)
C(2)-C(3)	1.505(5)	N(6)-H(6)	0.93(5)
C(4)-N(6)	1.348(5)	N(3)-N(5)	1.354(4)
C(4)-N(3)	1.352(5)	N(3)-H(3)	0.86(5)
C(4)-S(2)	1.675(4)		
N(1)-C(1)-N(2)	116.1(3)	N(5)-C(3)-C(6)	119.0(3)
N(1)-C(1)-S(1)	125.6(3)	N(5)-C(3)-C(2)	123.0(3)
N(2)-C(1)-S(1)	118.2(3)	C(6)-C(3)-C(2)	117.6(3)
N(4)-C(2)-C(5)	118.7(3)	C(14)-C(6)-C(3)	121.2(3)
N(4)-C(2)-C(3)	123.8(3)	C(18)-C(6)-C(3)	121.2(3)
C(5)-C(2)-C(3)	117.3(3)	C(1)-N(1)-C(7)	124.0(3)
C(13)-C(5)-C(2)	121.1(3)	N(4)-N(2)-C(1)	117.2(3)
C(9)-C(5)-C(2)	119.7(3)	C(2)-N(4)-N(2)	118.1(3)
N(6)-C(4)-N(3)	115.6(3)	C(4)-N(6)-C(8)	124.5(4)
N(6)-C(4)-S(2)	123.9(3)	C(4)-N(3)-N(5)	119.9(3)
N(3)-C(4)-S(2)	120.4(3)	C(3)-N(5)-N(3)	117.7(3)

Table 3.2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for H₂B(MeTs)₂

	HBMtTsOCH ₃	HBPhTsOCH ₃	HBPhTsOH.DMSO
S(1)-C(1)	1.684(14)	1.6851(15)	1.679(3)
C(1)-N(1)	1.347(17)	1.353(2)	1.358(4)
C(1)-N(2)	1.351(18)	1.350(2)	1.347(4)
C(3)-O(1)	1.418(15)	1.4124(19)	1.401(4)
C(3)-N(1)	1.470(17)	1.4915(19)	1.494(4)
C(3)-C(6)	1.526(18)	1.530(2)	1.535(4)
C(2)-C(3)	1.527(18)	1.526(2)	1.542(4)
C(2)-N(4)	1.287(17)	1.287(2)	1.273(4)
C(2)-C(5)	1.486(19)	1.489(2)	1.490(4)
C(7)-N(1)	1.466(17)	1.451(2)	1.445(4)
C(19)-O(1)	1.432(17)	1.4399(18)	
N(2)-N(4)	1.373(17)	1.3726(18)	1.366(4)
N(2)-H(2)	0.885(19)	0.92(2)	0.84(4)
N(1)-C(1)-N(2)	116.79(12)	116.13(13)	115.8(3)
N(1)-C(1)-S(1)	123.55(10)	123.51(12)	124.8(2)
N(2)-C(1)-S(1)	119.61(10)	120.33(12)	119.4(2)
O(1)-C(3)-N(1)	110.15(10)	109.96(11)	110.5(2)
N(1)-C(3)-C(2)	109.46(10)	108.41(12)	108.1(2)
N(4)-C(2)-C(3)	123.84(12)	123.82(13)	123.2(3)
C(1)-N(1)-C(3)	122.77(11)	123.36(13)	123.4(2)
C(2)-N(4)-N(2)	117.18(11)	118.04(13)	119.1(3)
C(1)-N(2)-N(4)	126.31(11)	126.24(13)	126.4(3)

Table 3.3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for HBMtTsOCH₃, HBPhTsOCH₃ and HBPhTsOH.DMSO

	D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
HBMeTsOCH₃	N(2)-H(2)...S(1)#1	0.885(19)	2.550(19)	3.4098(12)	164.2(15)
HBPhTsOCH₃	N(2)-H(2)...S(1)#1	0.92(2)	2.39(2)	3.2980(14)	171.7(17)
HBPhTsOH.DMSO	N(2)-H(2)...O(2)#1	0.84 (4)	2.12 (4)	2.883 (4)	150 (3)
	O(1)-H(1)...O(2)#2	0.92 (5)	1.79 (5)	2.700 (3)	168 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: HBMeTsOCH₃: #1 -x+2, -y+1, -z;

HBPhTsOCH₃: #1 -x+1, -y+2, -z+1; HBPhTsOH.DMSO: #1 x, y, z+1 #2 x-1, y, z+1

Table 3.4. Hydrogen bonds (Å, °) for HBMeTsOCH₃, HBPhTsOCH₃ and HBPhTsOH.DMSO

3.2.3. Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
HBMeTsOCH₃	FAB ⁺	312.2 (100%)	[M + H] ⁺
		622.5 (10%)	[2M + H] ⁺
H₂B(MeTs)₂	FAB ⁺	385.2 (80%)	[M + H] ⁺
		769.6 (10%)	[2M + H] ⁺
HBPhTsOCH₃	FAB ⁺	374.0 (100%)	[M + H] ⁺
		746.9 (2%)	[2M + H] ⁺
HBPhTsOH	FAB ⁺	360.0 (35%)	[M + H] ⁺
		719.0 (5%)	[2M + H] ⁺
H₂B(PhTs)₂	FAB ⁺	509.3 (5%)	[M + H] ⁺

Table 3.5. Peaks observed in the mass spectra of the ligands

The FAB⁺ spectra of all the compounds show the peak corresponding to the molecular ion and all of them, except **H₂B(PhTs)₂**, a peak attributable to [2M + H]⁺ (Table 3.5, Figure 3.5).

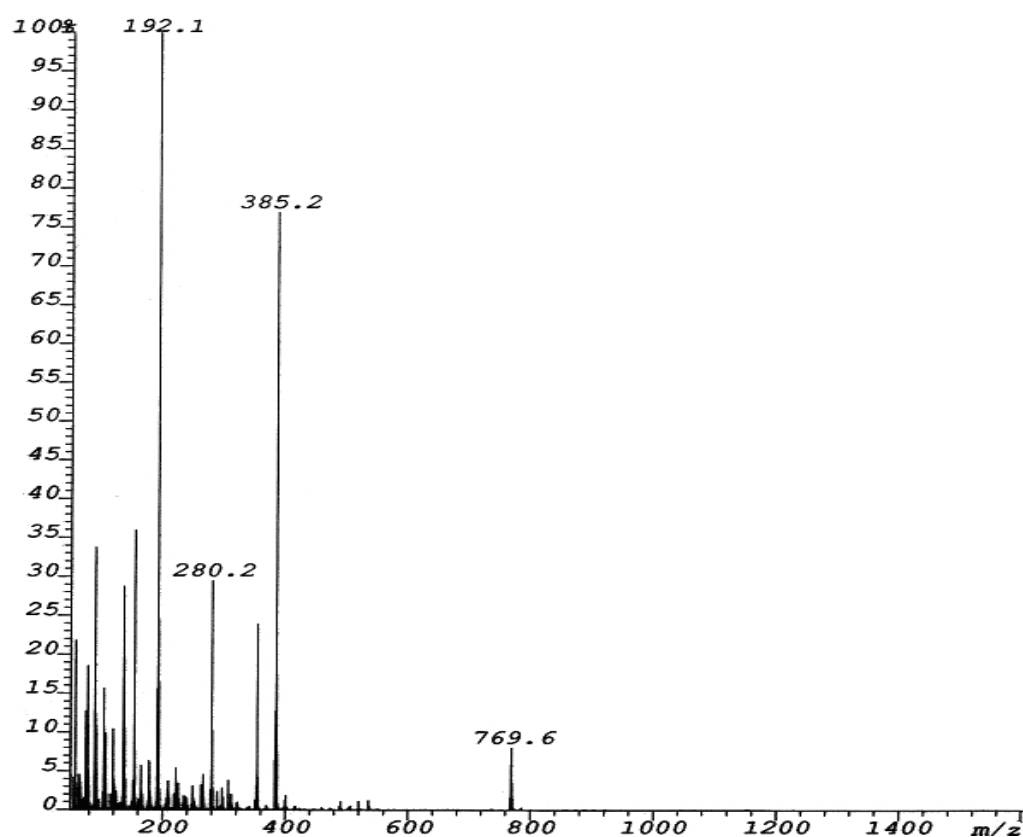


Figure 3.5. FAB⁺ mass spectrum of H₂B(MeTs)₂

3.2.4. Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Thioamide II	Thioamide IV
HBMETsOCH ₃	3229(s)	1612(w)	1511(s)	846(w)
H ₂ B(MeTs) ₂	3383(sh), 3335(s)	not observed	1546(s)	845(w)
HBPhTsOCH ₃	3229(s)	1612(w)	1511(s)	845(w)
HBPhTsOH	3230(s)	1615(w)	1498(s)	872(w)
H ₂ B(PhTs) ₂	3340(s), 3266(s)	1616(w)	1593(s)	871(w)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 3.6. The most characteristic infrared bands (cm⁻¹) of the ligands

The IR spectra of the all compounds show the absence of $\nu(\text{CO})$ from benzil and bands between $3450\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the N-H stretching vibrations, as well as the bands attributable to the thioamide group (Table 3.6, Figures 3.6 and 3.7) [7].

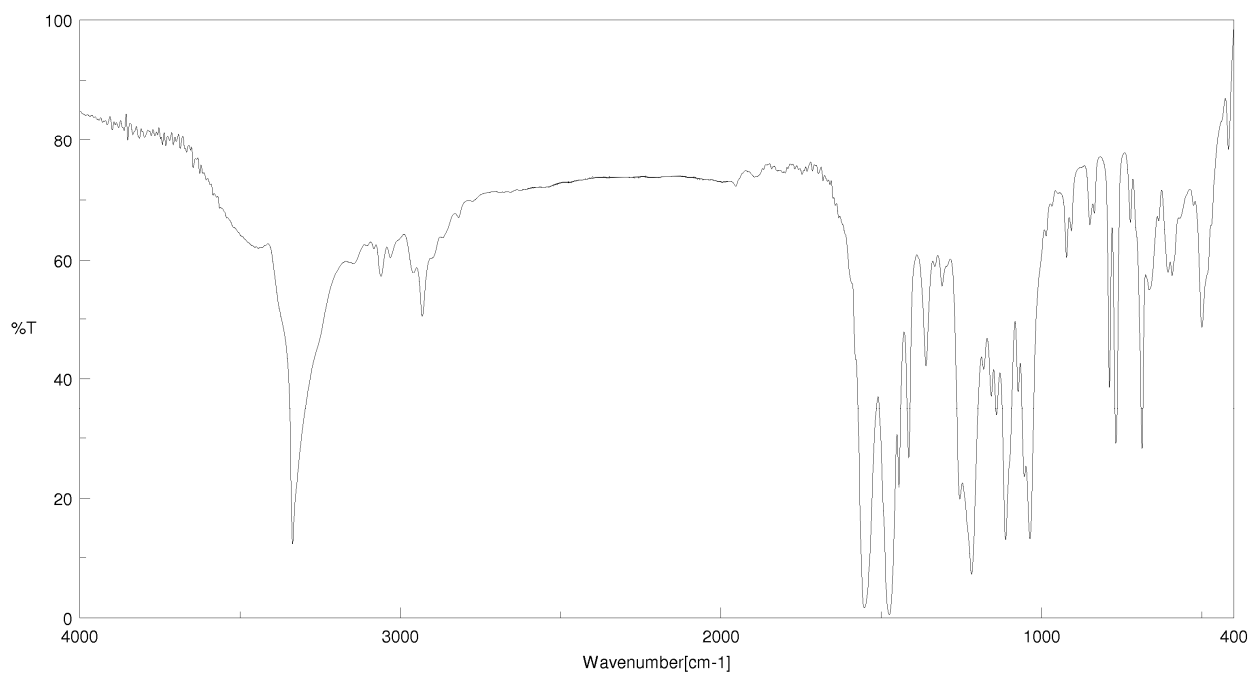


Figure 3.6. IR spectrum of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$

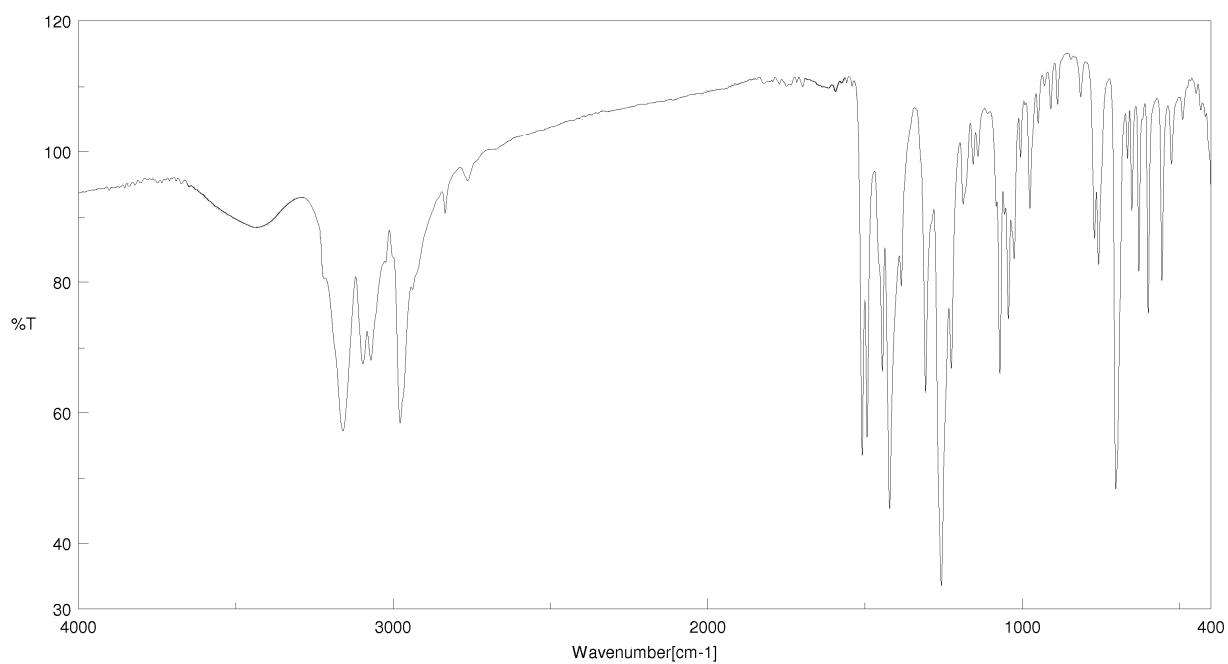


Figure 3.7. IR spectrum of HBPhTsOCH_3

3.2.5. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

The spectra were acquired in DMSO-*d*₆ and/or CDCl₃. Chart 3.1 shows the numeration pattern used in the assignment of the signals [8,9]. The chemical shifts and the spin-coupling constants of the ¹H NMR spectra are summarised in Tables 3.7 and 3.8 (Figures 3.8 and 3.9) and the chemical shifts of the ¹³C NMR spectra are summarised in Tables 3.9 and 3.10 (Figures 3.10 and 3.11).

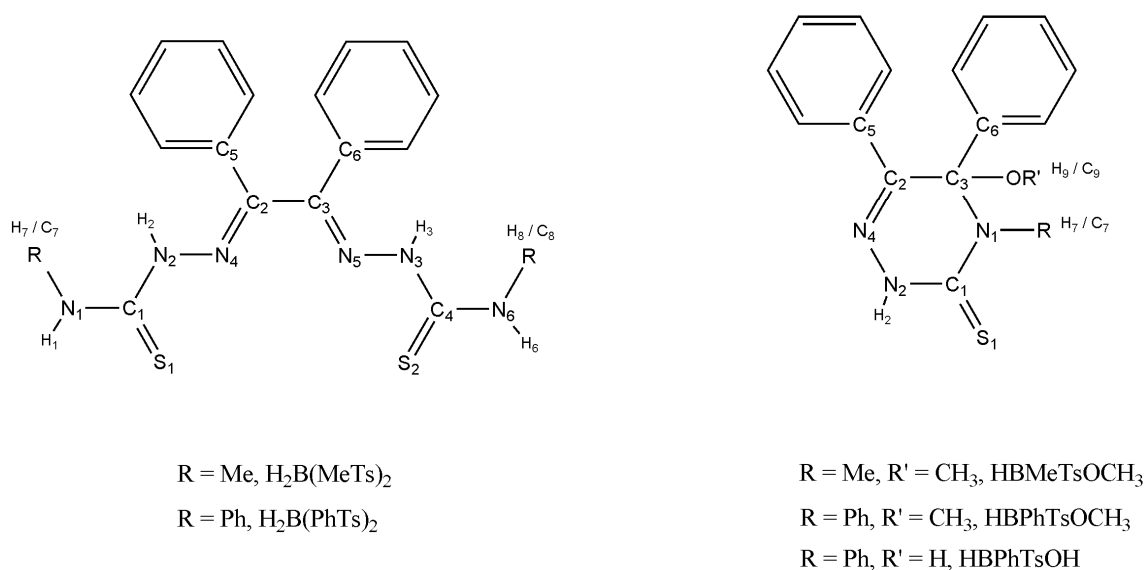


Chart 3.1. Numeration scheme used in the assignment of the NMR signals

Proton nuclear magnetic resonance

Compound	H ₂	H ₃	H ₁	H ₆	Ph	H ₇	H ₈
H₂B(MeTs)₂^a	9.85 2H, s		8.89 2H, q, ³ J = 4.6		7.72 (4H, m), 7.38 (6H, m)	3.01 6H, d, ³ J = 4.6	
H₂B(MeTs)₂^b	8.52 2H, s		7.70 2H, q, ³ J = 4.6		7.60 (4H, m), 7.38 (6H, m)	3.31 6H, d, ³ J = 4.6	
H₂B(PhTs)₂^a	10.52 2H, s		10.40 2H, s		7.87 (4H, m), 7.60 (4H, m), 7.50-7.20 (12H, m)	-	

s, singlet; d, doublet; q, quartet; m, multiplet; ^a: DMSO-*d*₆; ^b: CDCl₃

Table 3.7. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ¹H NMR spectra of the symmetric ligands

The ¹H NMR spectrum of **H₂B(MeTs)₂** (Table 3.7, Figure 3.8) shows the presence of two kinds of NH groups at low field with different multiplicities, a multiplet corresponding

to the H atoms of the phenyl groups, and a doublet attributable to the methyl groups. The ^1H NMR spectrum of $\text{H}_2\text{B}(\text{PhTs})_2$ (Table 3.7) shows two singlets arising from the NH groups and multiplets for the phenyl groups. In both spectra, the integrals confirm the [1+2] condensation and they support a symmetric structure in solution. The NH signals appear at lower field in the phenyl than in the methyl derivative.

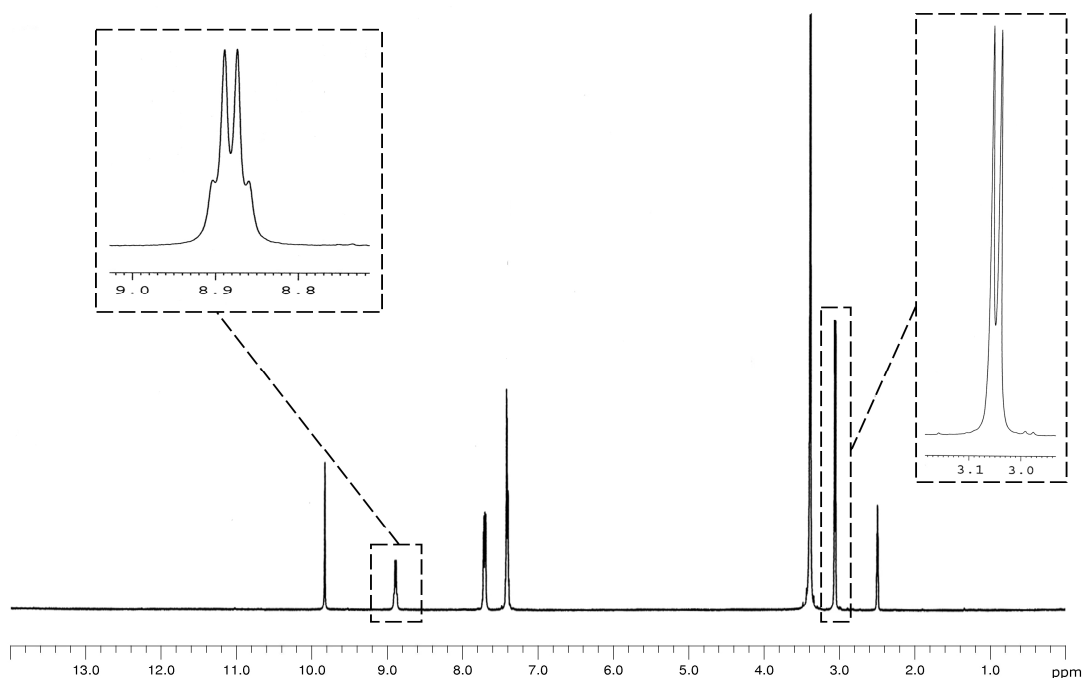


Figure 3.8. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$

Compound	H ₂	Ph	H ₉	H ₇
HBM₃TsOCH₃^a	12.26 1H, s	7.53 (2H, m), 7.43-7.32 (4H, m), 7.31-7.18 (4H, m)	3.18 3H, s	2.93 3H, s
HBM₃TsOCH₃^b	9.50 1H, s	7.59 (2H, m), 7.47 (2H, m), 7.35-7.24 (3H, m), 7.23-7.14 (3H, m)	3.43 3H, s	3.10 3H, s
HBPhTsOCH₃^a	12.55 1H, s	7.55 (2H, m), 7.37-7.02 (11H, m), 6.91 (1H, t, $^3J = 7.9$), 6.31 (1H, d, $^3J = 7.9$)	3.57 3H, s	-
HBPhTsOCH₃^b	9.80 1H, s	7.64 (2H, m), 7.40-7.28 (2H, m), 7.18 (6H, m) 7.06 (3H, m), 6.95 (1H, t, $^3J = 7.9$) 6.32 (1H, d, $^3J = 7.9$)	3.64 3H, s	-
HBPhTsOH^a	8.43 1H, s	7.59 (2H, m), 7.40-7.25 (2H, m), 7.15 (10H, m) 6.90 (1H, t, $^3J = 8.0$), 6.09 (1H, d, $^3J = 8.0$)		-

^a: $\text{DMSO}-d_6$; ^b: CDCl_3

Table 3.8. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ^1H NMR spectra of the 1,2,4-triazine-3-thione ligands

The ^1H NMR spectra of the cyclic compounds (Table 3.8) show one singlet for the NH group and several signals for the phenyl groups and in **HBMeTsOCH₃** and **HBPhTsOCH₃**, a peak due to the methoxy group is also observed (Figure 3.9). In addition, compound **HBMeTsOCH₃** also shows one singlet corresponding to the methyl group attached to N₁. In **HBPhTsOH** the signal of the hydroxy group is overlapped with the phenyl signals around 7.15 ppm.

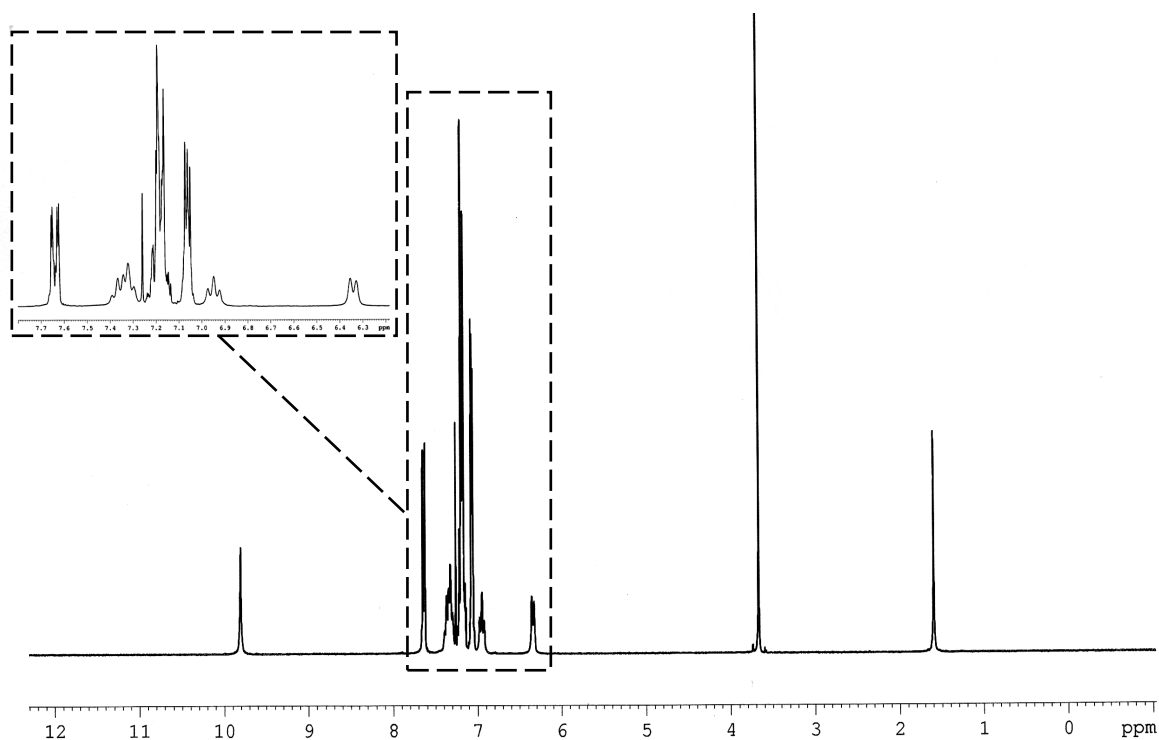


Figure 3.9. ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of **HBPhTsOCH₃**

Carbon nuclear magnetic resonance

Compound	C ₁	C ₄	C ₂	C ₃	Ph	C ₇	C ₈
H₂B(MeTs)₂ ^a	178.6		140.4		133.2, 130.3, 129.1, 126.8	31.5	
H₂B(MeTs)₂ ^b	177.2		139.8		130.6, 128.1, 124.7	32.1	
H₂B(PhTs)₂ ^a	177.3		141.6		139.0, 133.3, 130.5, 129.1, 128.4, 127.2, 125.7	-	

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 3.9. Chemical shifts (ppm) observed in the ¹³C NMR spectra of the symmetric ligands

The ¹³C NMR spectra of the bis(thiosemicarbazones) (Table 3.9, Figure 3.10) show one signal corresponding to the CS groups, one signal corresponding to the CN groups, several signals corresponding to the aromatic carbons, and in **H₂B(MeTs)₂** also the signal belonging to the methyl group (Figure 3.10). The spectra confirm the formation of the ligands and the symmetry of the molecules in solution.

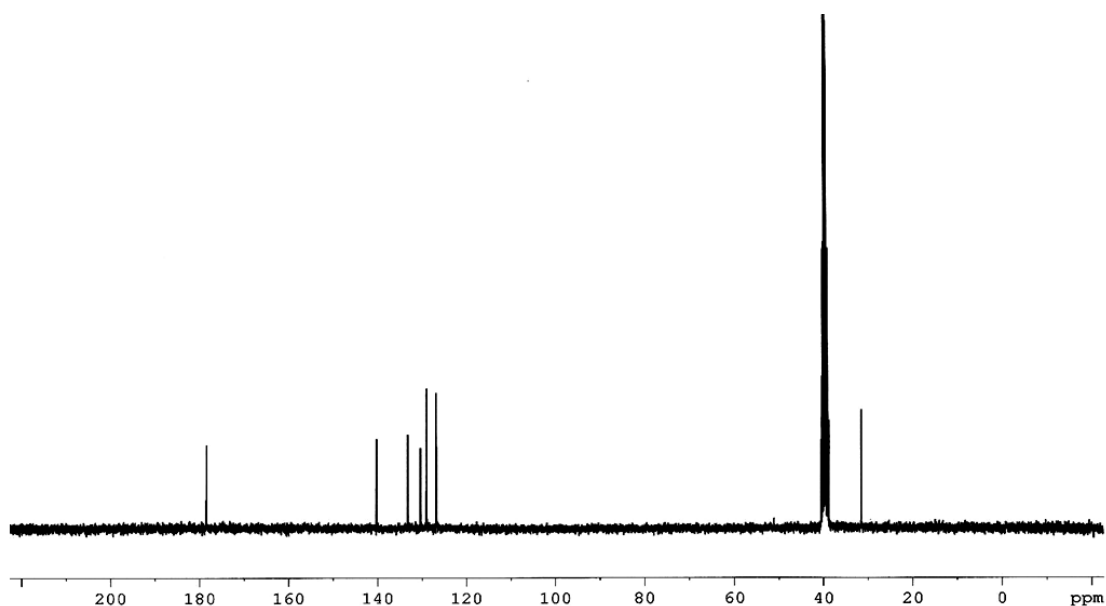


Figure 3.10. ¹³C NMR spectrum (DMSO-*d*₆) of **H₂B(MeTs)₂**

Compound	C ₁	C ₂	C ₃	Ph	C ₉	C ₇
HBMETsOCH₃	171.7	141.4	87.1	139.9, 133.7, 129.3, 129.0, 128.8, 128.3, 127.3, 126.4	51.1	33.3
HBPhTsOCH₃	172.3	142.6	87.5	139.3, 138.7, 134.0, 130.8, 129.5, 129.0, 128.0, 127.6, 127.4, 127.1, 126.9	51.2	-
HBPhTsOH	170.9	146.4	82.3	141.1, 139.0, 134.5, 131.7, 130.6, 128.9, 128.4, 128.0, 127.9, 127.4, 126.6	-	-

Table 3.10. Chemical shifts (ppm) observed in the ^{13}C NMR spectra of the 1,2,4-triazine-3 thione ligands in $\text{DMSO-}d_6$

The ^{13}C NMR spectra of **HBMETsOCH₃**, **HBPhTsOCH₃** and **HBPhTsOH** confirm the formation of the triazine rings (Table 3.10, Figure 3.11), as well as the presence of the imine and thioamide moieties and the methoxy group in **HBMETsOCH₃** and **HBPhTsOCH₃**. In **HBPhTsOH**, the signal corresponding to the quaternary carbon atom is upfield shifted with respect to the alkoxy derivatives.

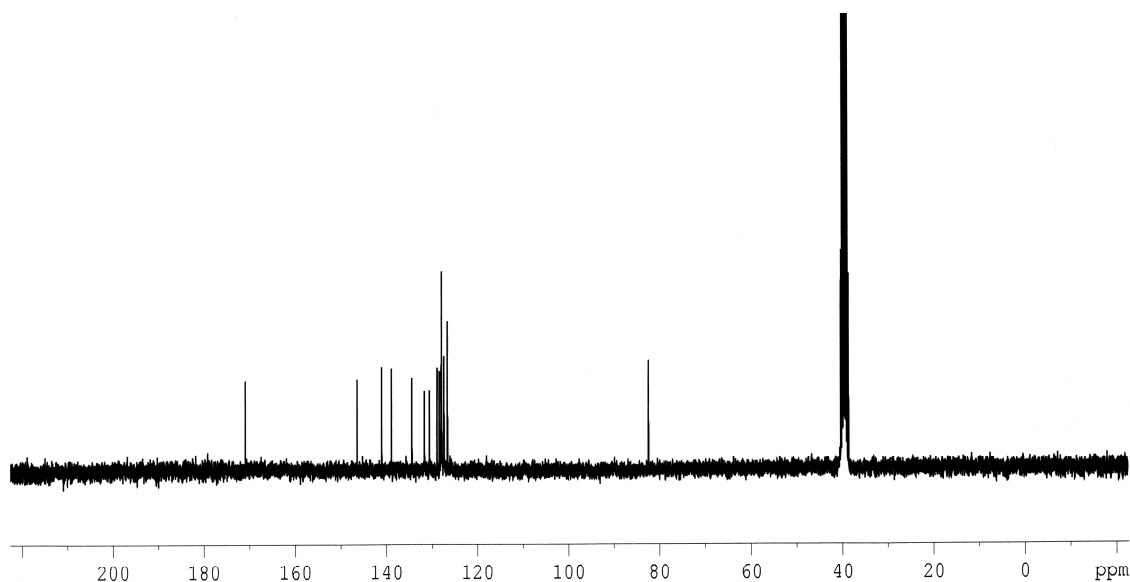
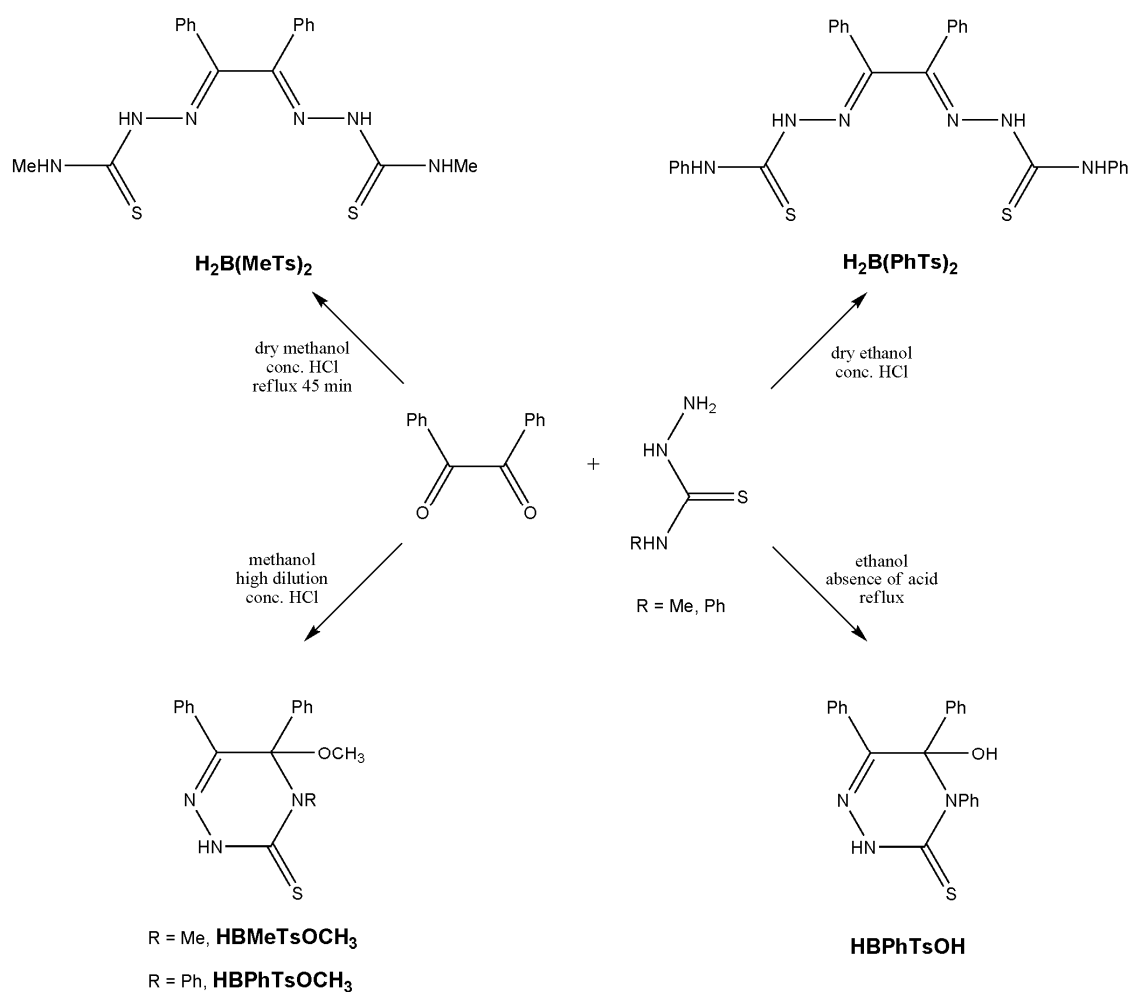


Figure 3.11. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of **HBPhTsOH**

Summary

Five new molecules have been obtained by reaction of benzil and 4-methyl or 4-phenyl-3-thiosemicarbazide: the [1+2] open-chain molecules **H₂B(MeTs)₂** and **H₂B(PhTs)₂** and the cyclic [1+1] condensation products **HBMeTsOCH₃**, **HBPhTsOCH₃** and **HBPhTsOH**. The results obtained show that substitution of an amine hydrogen atom by a methyl or a phenyl group increases the ease and speed of formation of the cyclic molecules *versus* the formation of the open-chain compounds. The phenyl derivative **HBPhTsOCH₃** is even more stable than the methyl analogue **HBMeTsOCH₃**, due to the aromatic ring attached to N(1), which gives rise to a great deal of electronic delocalisation, which leads to the synthesis of **H₂B(PhTs)₂** with a very low yield, hindering the study of its reactivity towards metal ions. A summary indicating the best conditions to the selectively synthesis of these ligands is shown in the Scheme 3.6.



Scheme 3.6. Synthetic routes for the synthesis of the symmetrical ligands and the 1,2,4-triazine-3-thiones

3.3. Synthesis and characterisation of the quinoline precursor and the proligands

The synthesis of the hybrid Schiff-base thiosemicarbazone ligands requires to previously obtain the precursor 2-hydrazinoquinoline and the corresponding proligands. Thus, diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone) (HAMeTs), diacetyl-2-thiosemicarbazone (HATs), diacetyl-2-(2-hydrazonequinoline) (HAQ), diacetyl-2-(2-hydrazonequinolinium) chloride ([H₂AQ]Cl), benzil-2-(2-hydrazonepyridinium) chloride ([H₂BP]Cl) and benzil-2-(2-hydrazonequinolinium) chloride ([H₂BQ]Cl) have been prepared.

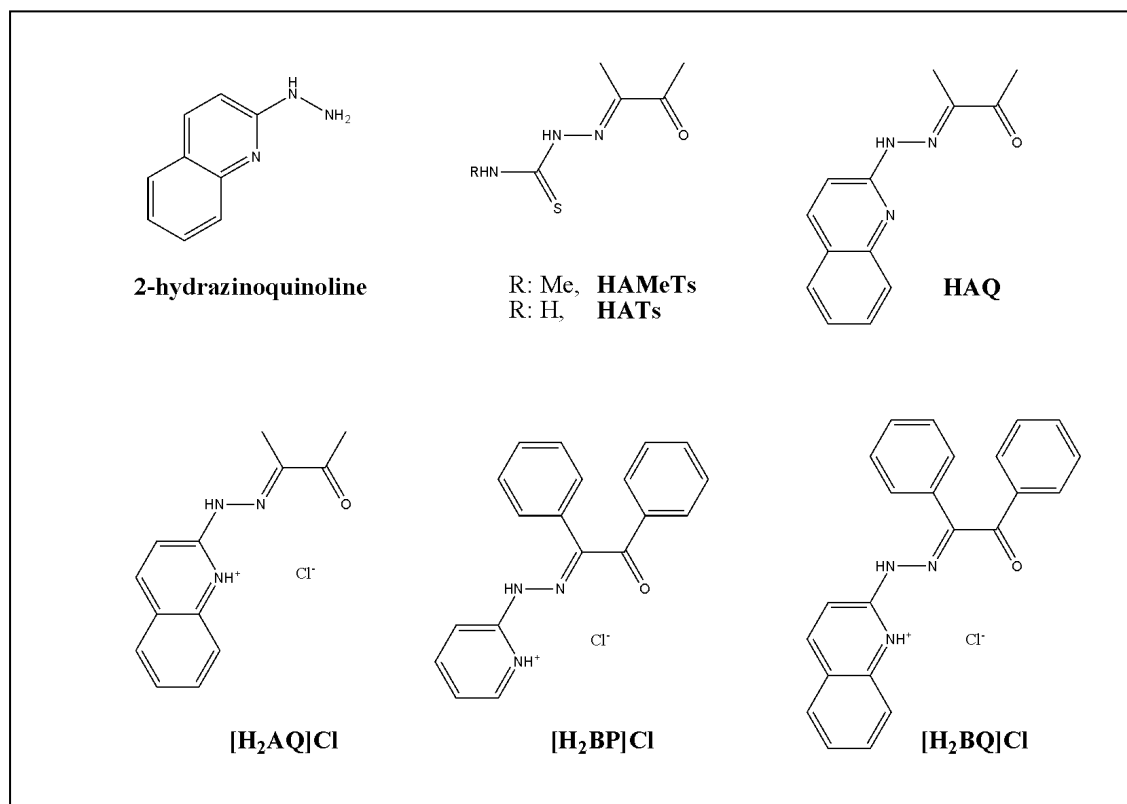


Chart 3.2

The proligands maintain one of the carbonyl groups from the diketones, so they can react with other amine to yield the desired hybrid double Schiff-base ligands.

3.3.1. Synthesis of the quinoline precursor and the proligands

Synthesis of 2-hydrazinoquinoline

A suspension of 1.50 g (9.17 mmol) of 2-chloroquinoline in 3 mL of hydrazine monohydrate (61.85 mmol) was stirred under reflux for 2 h. The orange solid formed was filtered off, washed with 100 mL of water and dried in *vacuo*. Yield: 82% (1.20 g).

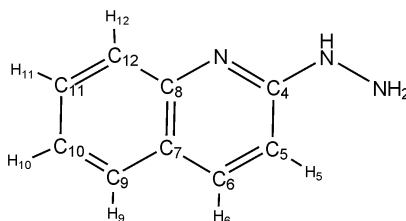


Chart 3.3. Numeration pattern used in the ligands containing quinoline

Elem. Anal. Found (calcd) for $C_9H_9N_3$ (159.19): C 67.50 (67.90), H 5.64 (5.70), N 26.30 (26.40). 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm 8.04 (1H, s, NH), 7.86 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, H₆), 7.60 (1H, dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H₉), 7.56-7.44 (2H, m, H₁₁ + H₁₂), 7.15 (1H, ddd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H₁₀), 6.84 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, H₅), 4.30 (2H, s, NH₂). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm 159.6 (C₄), 147.9 (C₆), 136.8 (C₈), 129.6 (C₁₁), 128.0 (C₉), 125.9 (C₁₂), 123.8 (C₁₀), 121.9 (C₇), 111.7 (C₅). EI^+ (m/z): 159.1 ($[M]^+$, 100%).

Synthesis of HAMETs

To a solution of 3.45 g (32.81 mmol) of MeTs in 300 mL of water at 0 °C with 8 drops of conc. HCl, 3.50 mL (39.88 mmol) of 2,3-butanodione (diacetyl, A) were added. The suspension was stirred at 0 °C for 1.5 h, then the white solid formed was filtered off, washed with cold water and dried in *vacuo*. Yield: 89% (5.03 g). Elem. Anal. Found (calcd) for $C_6H_{11}N_3OS$ (173.24): C 41.50 (41.60), H 6.54 (6.40), N 24.39 (24.26), S 18.65 (18.51). IR (KBr, cm^{-1}): 3324(s), 3290(s) ν (NH), 1673(s) ν (CO). 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm 10.65 (1H, s, NH), 8.62 (1H, q, $^3J = 4.6$ Hz, $NHCH_3$), 3.05 (3H, d, $^3J = 4.6$ Hz, $NHCH_3$), 2.42 (3H, s, $CH_3C=O$), 1.96 (3H, s, $CH_3C=N$). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm 197.45 (C=O), 178.90 (C=S), 145.45 (C=N), 31.37 ($NHCH_3$), 24.73 ($CH_3C=O$), 9.99 ($CH_3C=N$). MS (ESI^+): m/z 174.1 $[M+H]^+$.

Synthesis of HATs

It was synthesised following the same procedure described for the synthesis of HAMeTs, but adding 2.00 g (21.94 mmol) of thiosemicarbazide (Ts). Yield: 82% (2.85 g). Elem. Anal. Found (calcd) for $C_5H_9N_3OS$ (159.21): C 37.65 (37.72), H 5.64 (5.70), N 26.34 (26.39), S 20.05 (20.14). IR (KBr, cm^{-1}): 3446(s), 3326(s), 3182(s) $\nu(NH)$, 1685(s) $\nu(CO)$. 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ/ppm 10.55 (1H, s, NH), 8.68 (1H, s, NH_2), 8.07 (1H, s, NH_2), 2.38 (3H, s, $CH_3C=O$), 1.95 (3H, $CH_3C=N$). MS (ESI⁺): m/z 160.1 $[M+H]^+$.

Synthesis of HAQ

0.36 mL (4.12 mmol) of A were added to a solution of 0.60 g (3.77 mmol) of 2-hydrazinoquinoline in 50 mL of dry ethanol. The solution was stirred at room temperature for 4 days and partially concentrated until a yellow solid precipitated, which was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 72% (0.62 g). Elem. Anal. Found (calcd) for $C_{13}H_{13}N_3O$ (227.26): C 68.50 (68.70), H 5.74 (5.77), N 18.39 (18.49). IR (KBr, cm^{-1}): 3286(s) $\nu(NH)$, 1670(s) $\nu(CO)$. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.61 (1H, s, NH), 8.14 (1H, d, $^3J = 8.9$ Hz, H_6), 7.80-7.73 (2H, m, $H_5 + H_9$), 7.71 (1H, d, $^3J = 8.9$ Hz, H_{12}), 7.65 (1H, ddd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H_{11}), 7.40 (1H, ddd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, H_{10}), 2.53 (3H, s, $CH_3C=O$), 2.06 (3H, s, $CH_3C=N$). MS (FAB⁺): m/z 228.0 ($[M+H]^+$, 100%). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

Synthesis of $[H_2AQ]Cl$

It was obtained following the procedure described for HAQ but adding 0.40 mL (4.53 mmol) of conc. HCl. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow precipitate was filtered off, washed with ethanol and dried in *vacuo*. Yield: 73% (0.73 g). Elem. Anal. Found (calcd) for $C_{13}H_{14}N_3ClO$ (263.72): C 59.10 (59.21), H 5.44 (5.35), N 16.09 (15.93). IR (KBr, cm^{-1}): 3368(m), 3156(m) $\nu(NH)$, 1697(m) $\nu(CO)$, 1641(s) $\nu(CN_{qui})$. 1H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm 8.44 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, H_6), 7.87 (1H, d, $^3J = 7.9$ Hz, H_9), 7.86-7.76 (2H, m, $H_{11} + H_{12}$), 7.54 (1H, ddd, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H_{10}), 7.30 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, H_5), 2.59 (3H, s, $CH_3C=O$), 2.10 (3H, $CH_3C=N$). MS (FAB⁺): m/z 228.0 ($[H_2AQ]^+$, 100%).

Synthesis of [H₂BP]Cl

To a solution of 1.00 g (4.76 mmol) of B at 0 °C in 65 mL of ethanol with 0.44 mL (4.98 mmol) of conc. HCl, a solution of 0.52 g (4.76 mmol) of 2-hydrazinopyridine in 20 mL of ethanol was added slowly. The solution was stirred at 0 °C for 18 h, then half of the solvent was removed under vacuum. After 24 h at -18 °C a pale yellow solid precipitated, which was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 71% (1.00 g). Elem. Anal. Found (calcd) for C₁₉H₁₆N₃ClO (337.80): C 67.45 (67.56), H 4.64 (4.77), N 12.39 (12.44). IR (KBr, cm⁻¹): 3178(m) ν(NH), 1674(s) ν(CO), 1644(s) ν(CN_{py}). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 13.92 (1H, s, HN_{py}), 10.18 (1H, s, NH), 8.22-7.14 (14H, m, aromatic). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm 13.66 (1H, s, HN_{py}), 9.85 (1H, s, NH), 8.09-6.80 (14H, m, aromatic). MS (FAB⁺): *m/z* 302.1 ([H₂BP]⁺, 100%).

Synthesis of [H₂BQ]Cl

A solution of 0.50 g (3.14 mmol) of 2-hydrazinoquinoline in 40 mL of methanol with 0.31 mL (3.51 mmol) of conc. HCl was added to a solution of 0.66 g (3.14 mmol) of B in 50 mL of methanol with 12 drops of conc. HCl. The solution was stirred at 15-18 °C for 24 h and partially concentrated until a yellow solid precipitated, which was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 80% (0.88 g). Elem. Anal. Found (calcd) for C₂₃H₁₈N₃ClO (387.86): C 71.18 (71.22), H 4.64 (4.68), N 10.75 (10.83). IR (KBr, cm⁻¹): 3220(w), 3149(w) ν(NH), 1678(m) ν(CO), 1645(s) ν(CN_{qui}). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm 16.11 (1H, s, NH_{qui}), 12.48 (1H, s, NH), 8.34 (1H, d, ³J = 9.2 Hz, H₆), 8.10-7.35 (15H, m, aromatic). MS (FAB⁺): *m/z* 352.1 ([H₂BQ]⁺, 100%). A yellow solid identified as [H₄BQ₂]Cl₂ was isolated by partial evaporation of the mother liquor. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm 16.42 (2H, s, NH_{qui}), 11.87 (2H, s, NH), 8.17 (2H, d, ³J = 9.4 Hz, H₆), 7.91 (2H, d, ³J = 8.5 Hz, H₉), 7.79-7.69 (10H, m, aromatic), 7.58-7.45 (8H, m, aromatic). MS (FAB⁺): *m/z* 493.1 ([H₃BQ₂]⁺, 100%). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor. This compound was also obtained by direct reaction between benzil and 2-hydrazinoquinoline.

Under other conditions the reaction did not progress or a mixture containing [H₂BQ]Cl and [H₄BQ₂]Cl₂ was obtained. If the reaction was carried out at 0 °C or without conc. HCl the reagents were recovered, and if the temperature was above 18 °C, [H₄BQ₂]Cl₂ was obtained as the major product.

Reactions of benzil with thiosemicarbazide and 4-methyl-3-thiosemicarbazide

Attempts to synthesise the analogous proligands derived from benzil with thiosemicarbazide or 4-methyl-3-thiosemicarbazide (HBTs and HBMeTs) were unsuccessful.

- If the reactions were carried out at low temperature, the reagents were recovered.
- Increasing the temperature above 18 °C the triazine-3-thione compounds were formed in all cases (see Scheme 3.6).
- Different solvents were tested, such as water, methanol and ethanol, obtaining the initial reactants or the triazine-3-thione derivatives.
- Without acid the reactions did not progress.

3.3.2 Characterisation of the quinoline precursor and the proligands

X-ray diffraction

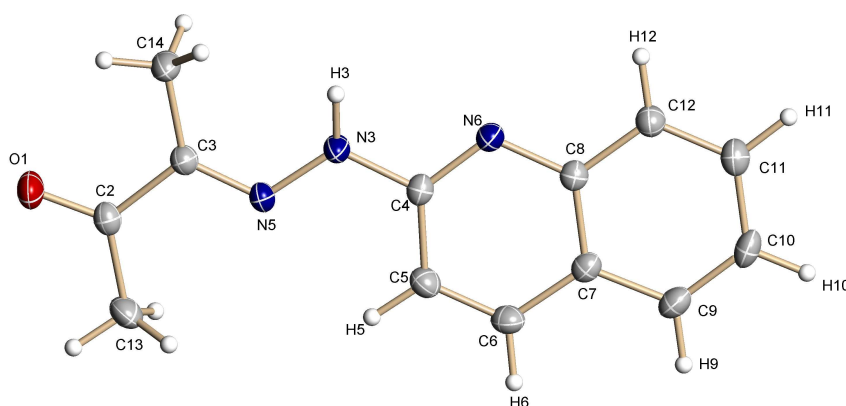


Figure 3.12. Molecular structure of HQ. Thermal ellipsoids at 50% probability

The compound **HQ** crystallises in the monoclinic system (Table II in the experimental section). The C-O and C(3)-N(5) bond distances (Table 3.11) fall within the range of a double bonds. The methyl groups have an *E* conformation with respect to the C(2)-C(3) bond (Figure 3.12). The molecule is virtually planar with a maximum deviation from the main least-squares plane of 0.11 Å for C(13).

There are hydrogen bonds between the NH groups and the oxygen atoms (Table 3.12), leading to the formation of infinite chains running along *b*. There are not π - π interactions between the quinoline rings.

C(13)-C(2)	1.5042(19)	C(3)-C(14)	1.4916(18)
C(2)-O(1)	1.2180(16)	C(4)-N(3)	1.3864(16)
C(2)-C(3)	1.4818(17)	C(4)-N(6)	1.3138(17)
C(3)-N(5)	1.2928(16)	C(8)-N(6)	1.3745(16)
O(1)-C(2)-C(13)	121.05(12)	N(6)-C(4)-N(3)	115.36(11)
O(1)-C(2)-C(3)	120.03(12)	N(6)-C(4)-C(5)	124.61(11)
C(3)-C(2)-C(13)	118.91(11)	N(3)-C(4)-C(5)	120.03(11)
N(5)-C(3)-C(2)	114.06(11)	C(3)-N(5)-N(3)	118.99(11)
N(5)-C(3)-C(14)	126.88(12)	N(5)-N(3)-C(4)	118.40(10)
C(2)-C(3)-C(14)	119.03(11)	N(5)-N(3)-H(3)	123.3(11)
C(4)-N(3)-H(3)	116.9(11)	C(4)-N(6)-C(8)	117.27(11)

Table 3.11. Selected bond distances (Å) and angles (°) for HAQ

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3)...O(1)#1	0.931(19)	2.185(19)	3.0634(14)	157.0(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+5/2, y+1/2, -z+3/2

Table 3.12. Hydrogen bonds (Å, °) for HAQ

The molecule $[\text{H}_4\text{BQ}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ crystallises in the triclinic system (Table II in the experimental section). The asymmetric unit of the compound is formed by two crystallographic different half molecules, which grow by symmetry to give two $[\text{H}_4\text{BQ}_2]\text{Cl}_2$ molecules. As can be observed in Table 3.13, there are not important differences in the bond distances, and the dihedral angles of the phenyl rings with respect to the quinoline arms are around 60°. The N-N distances are shorter than 1.44 Å and the azomethine C=N bond lengths are likewise short enough to imply a partial double bond.

The chloride ions are linked to the ligands by hydrogen bonds with N(3), N(6), N(7) and N(9) (Table 3.14), and there are π - π interactions between the quinoline rings leading to a 3D structure.

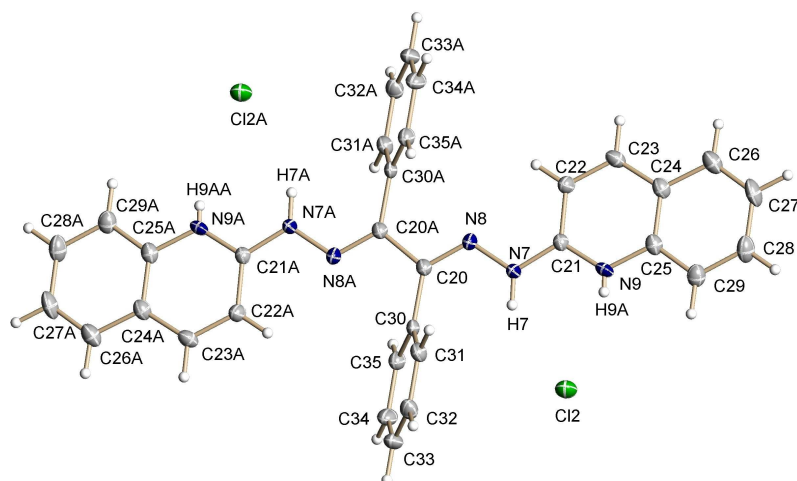


Figure 3.13. Molecular structure of one of the molecules [H₄BQ₂]Cl₂.2CH₃OH. Thermal ellipsoids at 50% probability. The solvent molecules have been omitted for clarity

C(3)-C(3)#1	1.471(5)	C(20)-C(20)#2	1.484(5)
C(3)-N(5)	1.289(3)	C(20)-N(8)	1.289(3)
C(3)-C(14)	1.492(4)	C(20)-C(30)	1.489(4)
C(4)-N(6)	1.351(4)	C(21)-N(7)	1.351(3)
C(4)-N(3)	1.350(3)	C(21)-N(9)	1.366(3)
C(8)-N(6)	1.376(4)	C(25)-N(9)	1.369(3)
N(3)-N(5)	1.370(3)	N(7)-N(8)	1.367(3)
N(5)-C(3)-C(3)#1	114.8(3)	N(8)-C(20)-C(20)#2	113.7(3)
N(5)-C(3)-C(14)	125.8(2)	N(8)-C(20)-C(30)	126.4(2)
N(3)-C(4)-N(6)	117.2(2)	N(7)-C(21)-N(9)	117.5(2)
C(3)-N(5)-N(3)	117.7(2)	C(20)-N(8)-N(7)	119.1(2)
C(4)-N(3)-N(5)	117.1(2)	C(21)-N(7)-N(8)	116.3(2)
C(4)-N(6)-C(8)	122.0(3)	C(21)-N(9)-C(25)	122.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1, -y+1, -z+1; #2 -x, -y+1, -z

Table 3.13. Selected bond distances (Å) and angles (°) for [H₄BQ₂]Cl₂·2CH₃OH

D-H...A	d (D—H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...Cl(2)#3	0.84	2.51	3.300(3)	157.4
N(3)-H(3)...Cl(1)	0.88	2.59	3.316(2)	140.8
N(7)-H(7)...Cl(2)	0.88	2.54	3.282(2)	142.6
N(6)-H(6A)...Cl(1)	0.88	2.14	2.998(3)	163.8
N(9)-H(9A)...Cl(2)	0.88	2.17	3.018(2)	161.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #3 -x+1, -y, -z

Table 3.14. Hydrogen bonds (Å, °) for [H₄BQ₂]Cl₂.2CH₃OH

The spectroscopic data and the mass spectra of 2-hydrazinoquinoline, diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone) (HAMeTs) and diacetyl-2-thiosemicarbazone (HATs) confirm the formulae previously published [10-12].

The synthesis of the proligands derived from benzil and 4-methyl-3-thiosemicarbazide or thiosemicarbazide are also hampered by the formation of the triazine-3-thione products or by the reagents recovery. Therefore, the strategy followed was to prepare the proligands by reaction between benzil and the aromatic amines, 2-hydrazinopyridine and 2-hydrazinoquinoline.

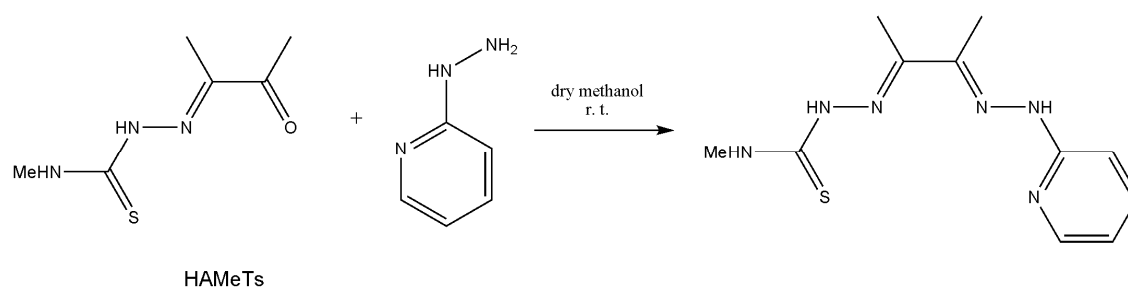
Two new compounds HAQ and [H₂AQ]Cl have been obtained by reaction of diacetyl and 2-hydrazinoquinoline depending on the presence or the absence of conc. HCl. The corresponding reactions with benzil instead of diacetyl need the presence of conc. HCl, leading to the protonation of the aromatic ring, so only [H₂BQ]Cl and [H₂BP]Cl were obtained. In addition, in the reaction of benzil with 2-hydrazinoquinoline, which yields [H₂BQ]Cl, the symmetric ligand [H₄BQ₂]Cl₂ is always obtained as a by-product.

The analytical data of all the new compounds confirm the formation of the chloride salts when conc. HCl is used, and together with the mass spectra, support the formation of the open chain [1+1] condensation products. The IR spectra of the compounds show one band corresponding to the carbonyl group, indicating that one of the two CO groups from the starting diketone remains in the proligands, and additional bands provided by the aromatic amines. The signals observed in their ¹H NMR spectra confirm the presence of the amine groups and the expected aromatic hydrogen atoms. The formation of the chloride salts is supported in the IR spectra by the appearance of one new NH stretching vibration and the displacement of the signals corresponding to the pyridine or quinoline ring, as well as by the additional NH signal observed in the ¹H NMR spectra.

3.4. Synthesis of the hybrid ligands

3.4.1. Synthesis of diacetyl derivatives

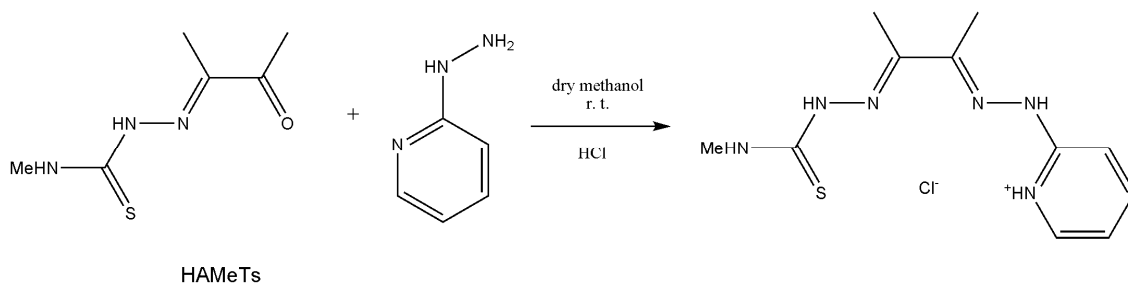
Synthesis of Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonepyridine), H₂AMeTsP



Scheme 3.7. Synthesis of H₂AMeTsP

To a suspension of 0.11 g (0.63 mmol) of HMeTs in 15 mL of dry methanol, a solution of 2-hydrazinopyridine 0.07 g (0.64 mmol) in 2 mL of dry methanol was added. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The scarce amount of solid was separated by filtration and discarded. Then the filtrate was partially concentrated until a pale-brown solid precipitated. The precipitate was filtered off, washed with cold dry methanol and dried *in vacuo*. Yield: 54 % (0.09 g).

Synthesis of Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonepyridinium) chloride, [H₃AMeTsP]Cl

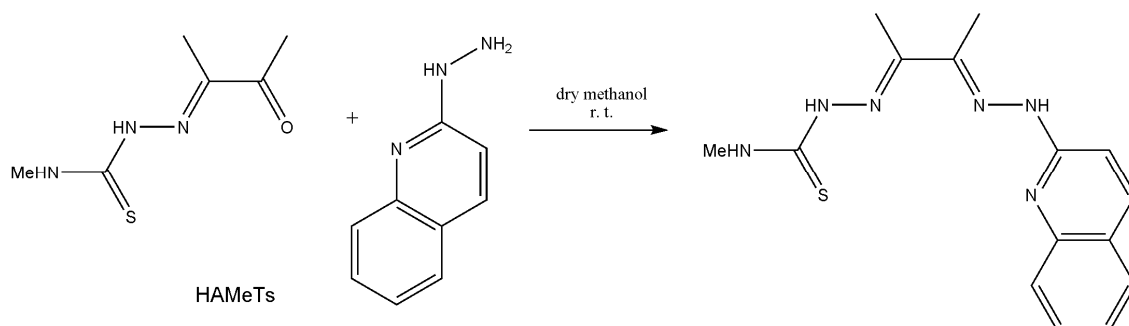


Scheme 3.8. Synthesis of [H₃AMeTsP]Cl

It was prepared following the same procedure described above, but in the presence of 0.07 mL (0.79 mmol) of conc. HCl. The suspension was stirred at room temperature for 6 h. The white precipitate was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 77% (0.16 g).

If less hydrochloric acid of the stoichiometric amount was added, a mixture of H₂AMeTsP and [H₃AMeTsP]Cl was obtained. In this case, both compounds can be easily isolated due to their different solubility, being [H₃AMeTsP]Cl less soluble and therefore the first to precipitate, while H₂AMeTsP remains in the mother liquor.

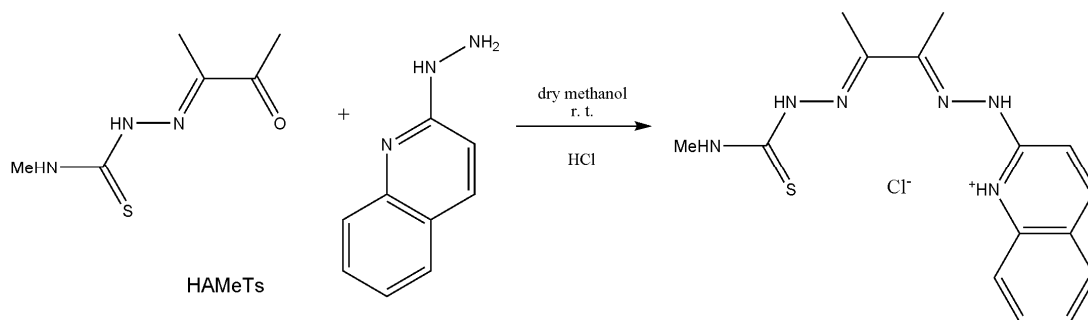
Synthesis of Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinoline), H₂AMeTsQ



Scheme 3.9. Synthesis of H₂AMeTsQ

To a suspension of 0.50 g (2.89 mmol) of HAMeTs in 15 mL of dry methanol, a solution of 0.46 g (2.89 mmol) of 2-hydrazinoquinoline in 17 mL of dry methanol was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The pale-yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 68% (0.62 g).

Synthesis of Diacetyl-2-(4-methyl-3-thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinolinium) chloride, [H₃AMeTsQ]Cl

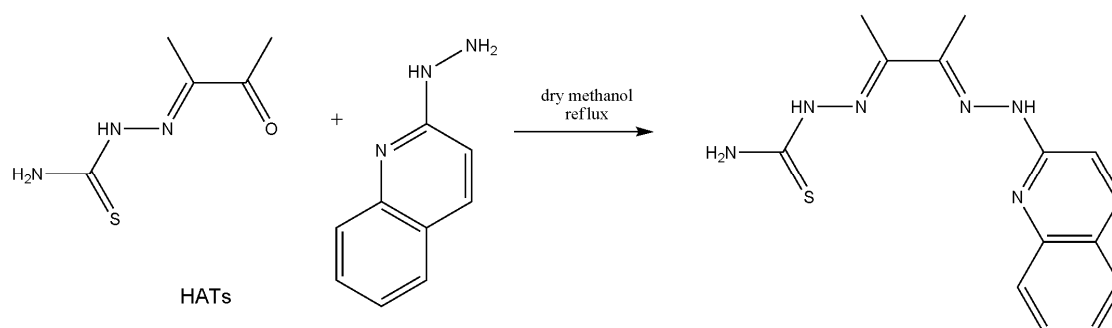


Scheme 3.10. Synthesis of [H₃AMeTsQ]Cl

This compound was prepared following the same procedure described above, but in the presence of 0.35 mL (3.96 mmol) of conc. HCl. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 91% (0.92 g).

If less hydrochloric acid of the stoichiometric amount was added, a mixture of H₂AMeTsQ and [H₃AMeTsQ]Cl was obtained. As in the synthesis of [H₃AMeTsP]Cl both compounds can be easily isolated due to their different solubility, being [H₃AMeTsQ]Cl less soluble.

Synthesis of Diacetyl-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinoline), H₂ATsQ

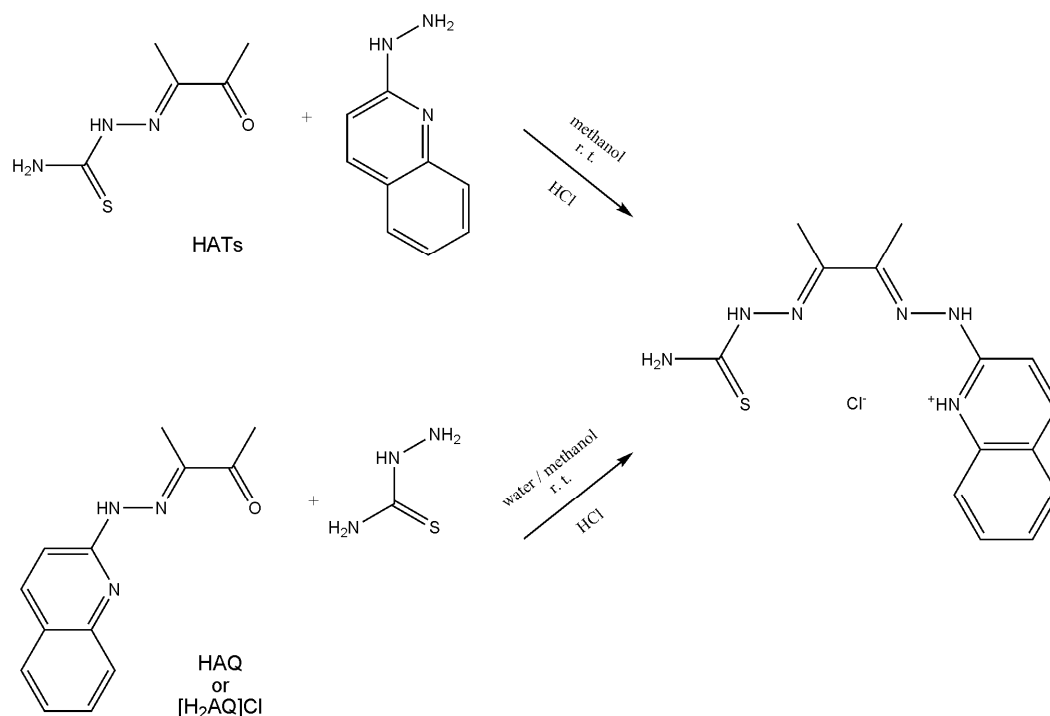


Scheme 3.11. Synthesis of H₂ATsQ

A solution of 0.20 g (1.26 mmol) of 2-hydrazinoquinoline in 10 mL of methanol was added to a suspension of 0.20 g (1.26 mmol) of HATs in 10 mL of methanol. The suspension was stirred under reflux for 5 h. The pale-orange precipitated formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 63 % (0.24 g)

If the synthesis was carried out at room temperature the reaction was not completed.

Synthesis of Diacetyl-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinolinium) chloride, [H₃ATsQ]Cl



Scheme 3.12. Synthesis of [H₃ATsQ]Cl

The ligand [H₃ATsQ]Cl can be obtained using two different strategies:

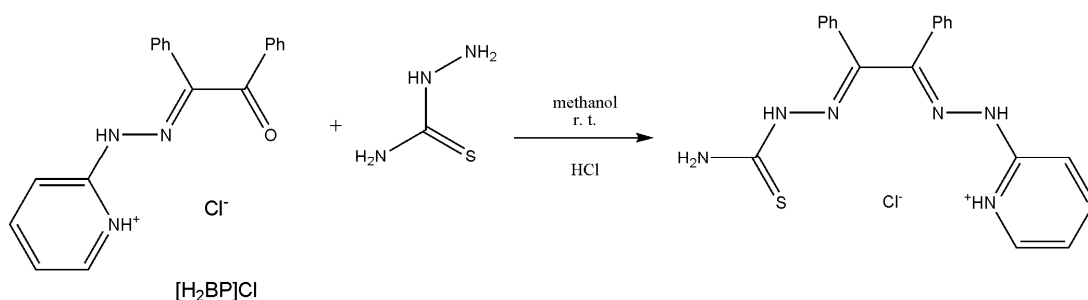
- 1.- Following the same procedure described above, but in the presence of 0.20 mL (2.27 mmol) of conc. HCl. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow precipitated formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 94 % (0.40 g)
- 2.- To a suspension of 2.29 mmol of HAQ or [H₂AQ]Cl in 20 mL of water with 0.12 mL (1.36 mmol) of conc. HCl, a solution of 0.21 g (2.30 mmol) of Ts in 20 mL of methanol with 0.12 mL (1.36 mmol) of conc. HCl was added. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 85% (0.65 g)

If the reaction was carried out with HAQ without conc. HCl, the starting compounds were recovered. However, stirring under reflux led to the formation of [H₂AQ₂], which was unambiguously characterised. IR (KBr, cm⁻¹): 3362(m), 3270(m) ν(NH), 1619(s), 1605(s) ν(CN). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 10.32 (2H, s, HN), 8.19 (2H, d, ³J = 8.9 Hz,

H₆), 7.79 (2H, d, ³J = 7.9 Hz, H₉), 7.71-7.54 (6H, m, H₅ + H₁₂ + H₁₁), 7.30 (2H, t, ³J = 7.4 Hz, H₁₀), 2.33 (6H, s, H₁₃ + H₁₄).

3.4.2. Synthesis of benzil derivatives

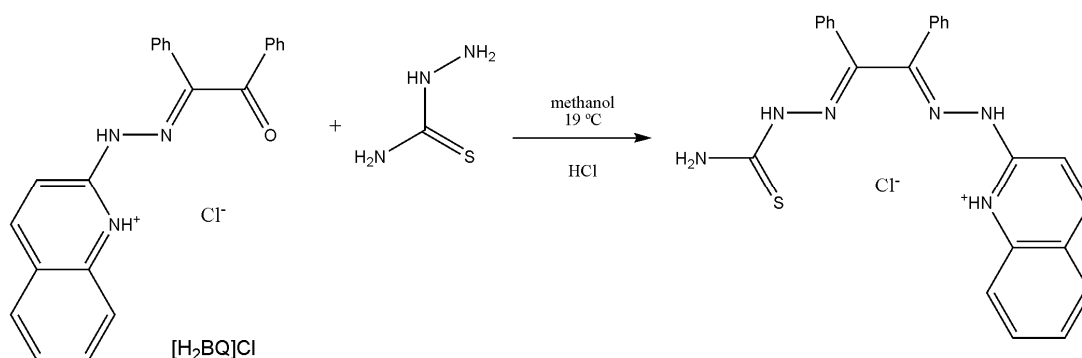
Synthesis of Benzil-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonepyridinium) chloride, [H₃BTsP]Cl



Scheme 3.13. Synthesis of [H₃BTsP]Cl

A solution of 0.20 g (2.19 mmol) of Ts in 35 mL of methanol and 0.10 mL of conc. HCl (1.13 mmol) was added to a solution of 0.73 g (2.16 mmol) of [H₂BP]Cl in 15 mL of methanol and 0.20 mL (2.27 mmol) of conc. HCl. The solution was stirred at room temperature for 24 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 47% (0.41 g)

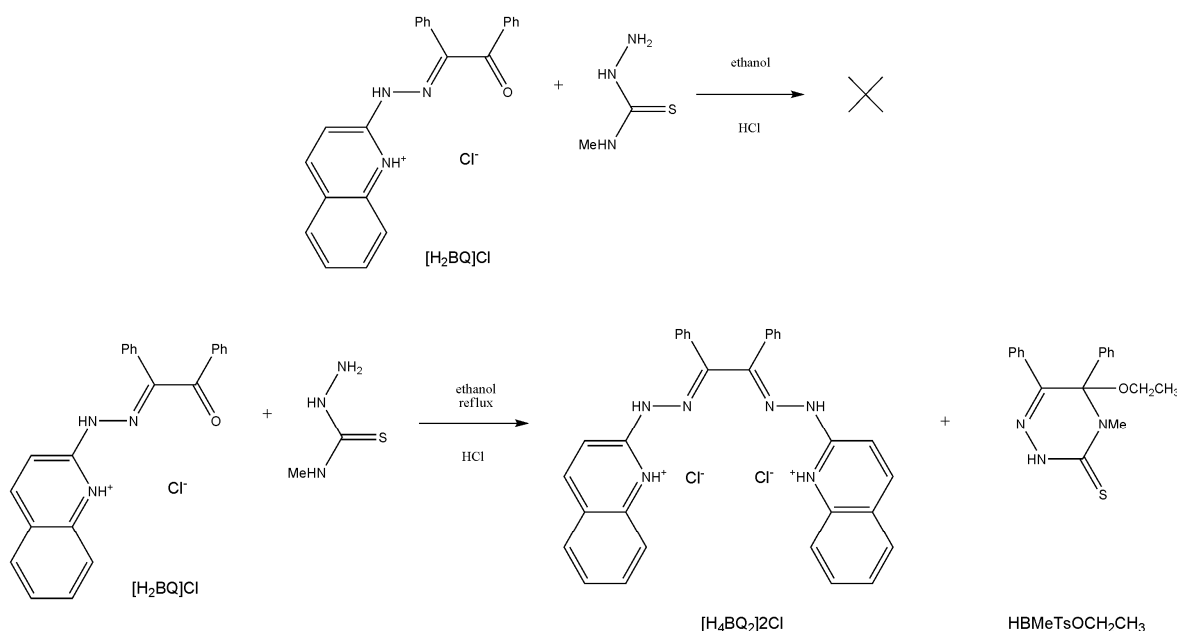
Synthesis of Benzil-2-(thiosemicarbazone)-3-(2-hydrazonequinolinium) chloride, [H₃BTsQ]Cl



Scheme 3.14. Synthesis of [H₃BTsQ]Cl

To a solution of 0.60 g (1.55 mmol) of $[\text{H}_2\text{BQ}]\text{Cl}$ in 35 mL of methanol and 0.18 mL (2.04 mmol) of conc. HCl , a solution of 0.14 g (1.54 mmol) of Ts in 30 mL of methanol and 0.18 mL (2.04 mmol) of conc. HCl was added. The solution was stirred at 19 °C for 24 h. Then a half of the solvent was evaporated and the solution was kept at 4 °C until a yellow solid precipitated, which was filtered off, washed with cold methanol and dichloromethane and dried in *vacuo*. Yield: 45% (0.32 g). In the mother liquor HBTsOCH_3 and the symmetric open chain molecule $[\text{H}_4\text{BQ}_2]\text{Cl}_2$ can be detected. Recrystallisation in methanol gave single crystals suitable for X-ray diffraction.

Reaction of $[\text{H}_2\text{BQ}]\text{Cl}$ with MeTs



Scheme 3.15. Reactions of $[\text{H}_2\text{BQ}]\text{Cl}$ with MeTs

To a solution of 0.38 g (0.98 mmol) of $[\text{H}_2\text{BQ}]\text{Cl}$ in 60 mL of ethanol and 0.12 mL (1.36 mmol) of conc. HCl , a solution of 0.10 g (0.95 mmol) of MeTs in 30 mL of ethanol was added. The solution was stirred at room temperature for 3 days and partially concentrated until a solid precipitated, which was identified as the starting reactants. If the solution was stirred under reflux, $[\text{H}_4\text{BQ}_2]\text{Cl}_2$ and $\text{HBMeTsOCH}_2\text{CH}_3$ were obtained (Scheme 3.15).

3.5. Characterisation of the hybrid ligands

After the ligands were synthesised, their characterisation was carried out by the usual techniques and, when suitable crystals were obtained, by X-ray diffraction.

The spectroscopic data and the mass spectra of H_2AMeTsP and $[\text{H}_2\text{AQ}_2]$ confirm the formulae previously published [13,14].

Seven new hybrid molecules $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$, H_2AMeTsQ , $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$, H_2ATsQ , $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$, $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$, $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$ have been obtained. Two synthetic ways to obtain the ligand $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$ have been established: one by reaction of the proligands HAQ or $[\text{H}_2\text{AQ}]\text{Cl}$ with Ts and other by reaction of HATs with 2-hydrazinoquinoline.

3.5.1. Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)
H_2AMeTsP $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$ (264.35)	49.85 (49.98)	6.21 (6.10)	31.74 (31.79)	12.05 (12.13)	pale-brown	230 decom.
$[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{SCl}$ (300.81)	43.85 (43.92)	5.50 (5.70)	27.80 (27.94)	10.54 (10.66)	white	220 decom.
H_2AMeTsQ $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$ (314.41)	57.20 (57.30)	5.60 (5.77)	26.65 (26.73)	10.10 (10.20)	pale-yellow	220 decom.
$[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{SCl}$ (350.87)	51.41 (51.35)	5.48 (5.46)	24.09 (23.95)	9.10 (9.14)	yellow	245 decom.
H_2ATsQ $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$ (300.38)	55.83 (55.98)	5.28 (5.37)	27.87 (27.98)	10.55 (10.67)	pale-orange	218 decom.
$[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{SCl}$ (336.84)	49.85 (49.92)	5.00 (5.09)	24.85 (24.95)	9.45 (9.52)	yellow	248 decom.
$[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{SCl}$ (410.92)	58.36 (58.46)	4.50 (4.66)	20.40 (20.45)	7.75 (7.80)	yellow	192
$[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$ $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SCl}$ (460.98)	62.45 (62.53)	4.45 (4.59)	18.20 (18.23)	6.90 (6.96)	yellow	198

Theoretical data in parentheses

Table 3.15. Analytical data and physical properties of the hybrid ligands

The analytical data reflected in Table 3.15 are in agreement with the proposed formulae, confirming the formation of the hybrid ligands.

3.5.2. X-ray diffraction

The crystallographic and refinement data are summarised in Table II of the Experimental Section. The crystal structure of $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$ is made up by one $[\text{H}_3\text{BTsQ}]^+$ cation, one chloride and two methanol molecules (Figure 3.16), linked by hydrogen bonds (Table 3.17, Figure 3.17). The compound is in the thione form, which is supported by the

C(1)-S(1) bond distance (Table 3.16) and the presence of the hydrazinic hydrogen H(2). The azomethine C=N bonds are 1.278(3) and 1.291(3) Å, which are in agreement with double bonds and the N-N bonds are shorter than 1.44 Å, which agrees well with those of similar thiosemicarbazones. The two arms of the molecule are at the same side of the bond C(2)-C(3), probably due to the formation of hydrogen bonds with the solvent molecules and the Cl⁻, and the conformation around the C(1)-N(2) bond is *E*.

N(2) forms hydrogen bonds with the S(1) of a neighbour molecule, giving dimers that are linked through double π - π interactions between the quinoline rings (3.667 Å) and an extended network of hydrogen bonds involving N(1), N(3), N(6), the chloride ions and the solvent molecules (Figure 3.17, Table 3.17), leading to the formation of a 3D network.

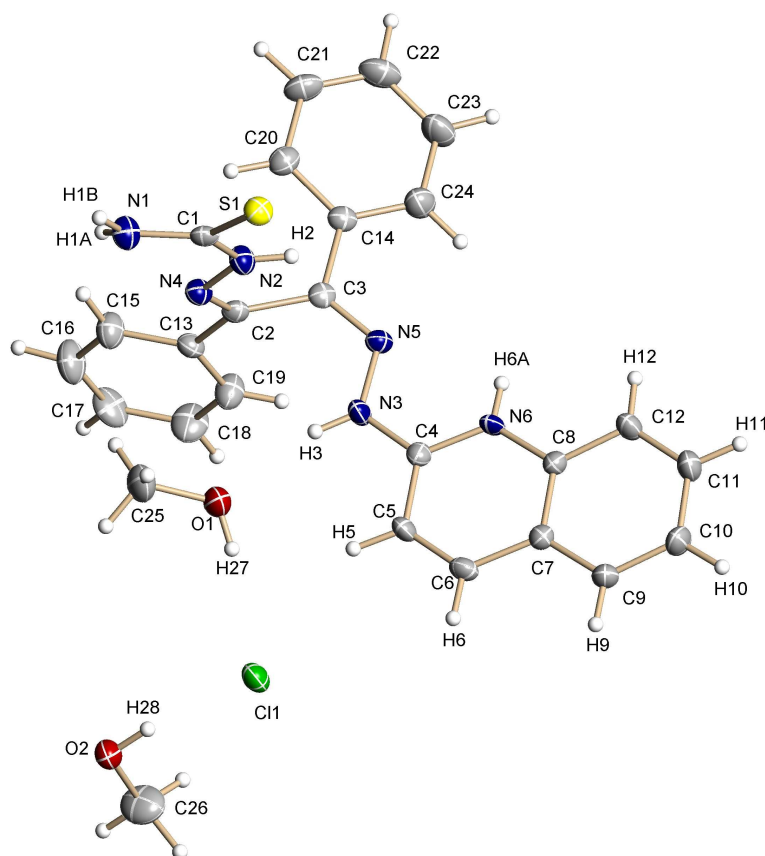


Figure 3.16. Molecular structure of [H₃BTsQ]Cl.2CH₃OH. Thermal ellipsoids at 50% probability

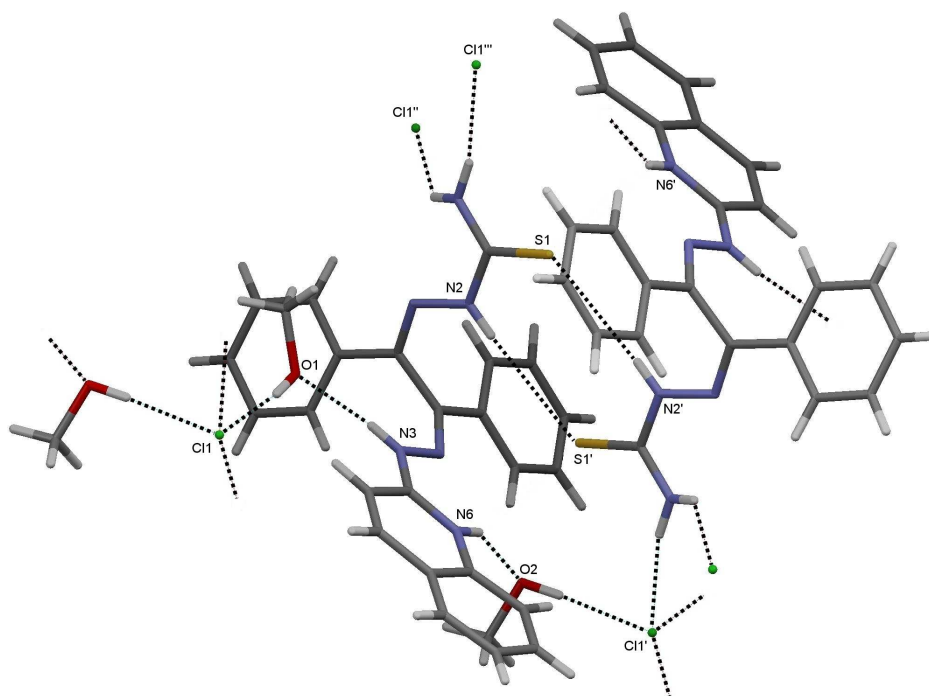


Figure 3.17. Hydrogen bonds network of $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

S(1)-C(1)	1.678(3)	C(1)-N(1)	1.327(3)
C(8)-N(6)	1.391(3)	C(1)-N(2)	1.360(3)
C(4)-N(6)	1.334(3)	N(6)-H(6A)	0.81(3)
C(4)-N(3)	1.350(3)	N(3)-N(5)	1.371(3)
C(3)-N(5)	1.291(3)	N(3)-H(3)	0.81(3)
C(3)-C(14)	1.477(4)	N(4)-N(2)	1.377(3)
C(3)-C(2)	1.504(4)	N(2)-H(2)	0.83(3)
C(2)-N(4)	1.278(3)	N(1)-H(1B)	0.89(4)
C(2)-C(13)	1.482(3)	N(1)-H(1A)	0.85(3)
N(6)-C(4)-N(3)	120.1(2)	C(4)-N(6)-H(6A)	119.7(19)
N(6)-C(4)-C(5)	119.2(2)	C(8)-N(6)-H(6A)	117.5(19)
N(3)-C(4)-C(5)	120.8(2)	C(4)-N(3)-N(5)	117.3(2)
N(5)-C(3)-C(14)	118.3(2)	C(4)-N(3)-H(3)	116(2)
N(5)-C(3)-C(2)	125.2(2)	N(5)-N(3)-H(3)	127(2)
C(14)-C(3)-C(2)	116.4(2)	C(3)-N(5)-N(3)	118.0(2)
N(4)-C(2)-C(13)	119.8(2)	C(2)-N(4)-N(2)	118.0(2)
N(4)-C(2)-C(3)	122.9(2)	C(1)-N(2)-N(4)	119.5(2)
C(13)-C(2)-C(3)	117.1(2)	C(1)-N(2)-H(2)	116(2)
N(1)-C(1)-N(2)	116.9(2)	N(4)-N(2)-H(2)	124(2)
N(1)-C(1)-S(1)	123.8(2)	C(1)-N(1)-H(1B)	120(2)
N(2)-C(1)-S(1)	119.3(2)	C(1)-N(1)-H(1A)	119.7(19)
C(4)-N(6)-C(8)	122.9(2)	H(1B)-N(1)-H(1A)	118(3)

Table 3.16. Selected bond distances (Å) and angles (°) for $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(6)-H(6A)...O(2)#1	0.81(3)	2.12(3)	2.851(3)	151(3)
O(1)-H(27)...Cl(1)	0.86(5)	2.27(5)	3.130(3)	174(4)
N(3)-H(3)...O(1)	0.81(3)	2.07(3)	2.866(3)	167(3)
N(2)-H(2)...S(1)#2	0.83(3)	3.01(3)	3.840(3)	176(3)
O(2)-H(28)...Cl(1)	0.86(4)	2.27(4)	3.124(2)	172(3)
N(1)-H(1B)...Cl(1)#3	0.89(4)	2.45(4)	3.315(3)	167(3)
N(1)-H(1A)...Cl(1)#4	0.85(3)	2.66(3)	3.372(3)	141(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x, y+1, z; #2 -x, -y+2, -z+2; #3 -x, -y+1, -z+2; #4 x-1, y, z

Table 3.17. Hydrogen bonds (Å, °) for [H₃BTsQ]Cl.2CH₃OH

3.5.3. Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
H ₂ AMeTsP	ESI ⁺	265.1	[M + H] ⁺
[H ₃ AMeTsP]Cl	ESI ⁺	265.1	[M] ⁺
H ₂ AMeTsQ	ESI ⁺	315.1	[M + H] ⁺
[H ₃ AMeTsQ]Cl	ESI ⁺	315.1	[M] ⁺
H ₂ ATsQ	ESI ⁺	301.1	[M + H] ⁺
[H ₃ ATsQ]Cl	ESI ⁺	301.1	[M] ⁺
[H ₃ BTsP]Cl	ESI ⁺	375.1	[M] ⁺
[H ₃ BTsQ]Cl	ESI ⁺	425.2	[M] ⁺

Table 3.18. Peaks observed in the mass spectra of the hybrid ligands

The mass spectra of all the ligands show the peaks corresponding to [M+H]⁺ or [M]⁺ (Table 3.18), confirming the formation of the open chain [1+2] hybrid ligands, as well as other peaks corresponding to successive fragmentations (Figure 3.18).

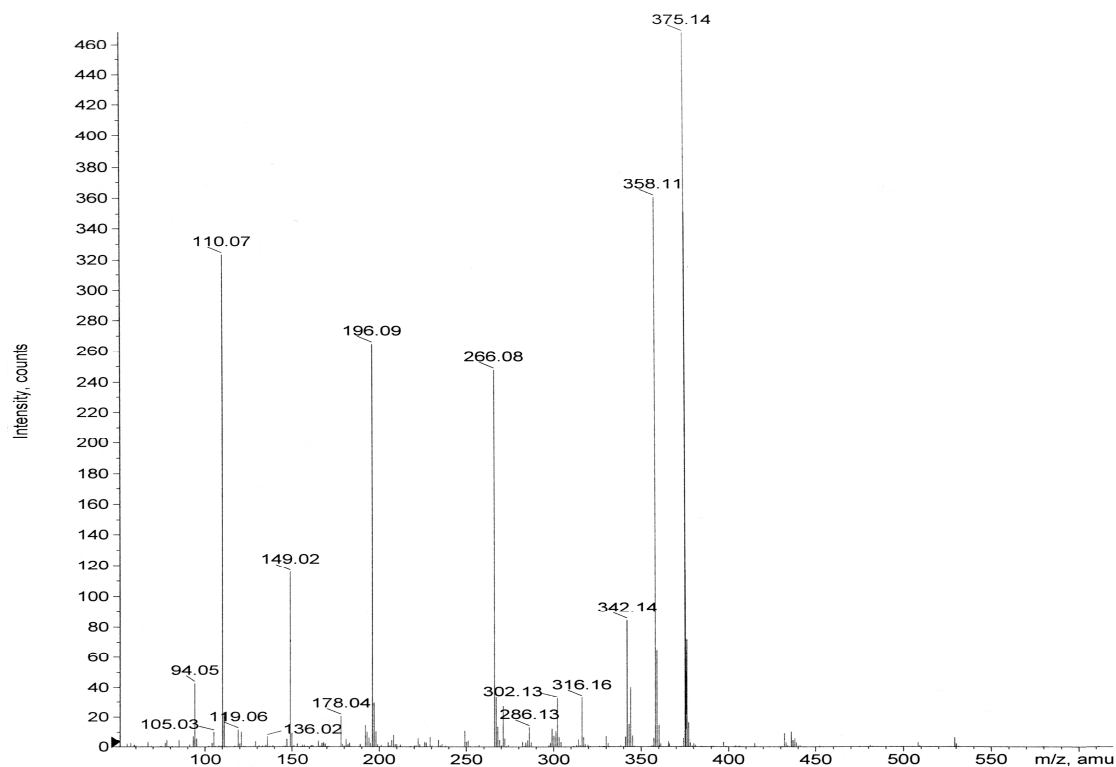


Figure 3.18. ESI⁺ mass spectrum of [H₃BTsP]Cl

3.5.4. Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \text{Thioamide II}$	Thioamide IV
H₂AMeTsP	3378(m), 3333(m), 3241(m)	1594(s), 1576(s), 1553(s)	837(w)
[H₃AMeTsP]Cl	3427(m), 3388(m), 3257(m)	1649(s), 1611(vs), 1557(s)	839(w)
H₂AMeTsQ	3495(m), 3343(m), 3309(s), 3229(s)	1619(m), 1606(s), 1575(m), 1551(s)	866(w)
[H₃AMeTsQ]Cl	3377(w), 3302(m), 3279(m), 3225(m)	1652(vs), 1614(w), 1546(s)	822(w)
H₂ATsQ	3403(s), 3256(m), 3194(m), 3151(m)	1618(s), 1604(s), 1575(m)	820(w)
[H₃ATsQ]Cl	3426(m), 3266(m), 3214(m), 3156(m)	1644(vs), 1593(m), 1578(m)	833(w)
[H₃BTsP]Cl	3420(m), 3332(m), 3271(m), 3160(m)	1644(s), 1607(vs), 1555(m), 1523(w)	839(w)
[H₃BTsQ]Cl	3409(m), 3346(m), 3262(m), 3183(m)	1652(vs), 1618(s), 1581(m), 1534(m)	851(w)

vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak

Table 3.19. Most characteristic infrared bands (cm⁻¹) of the ligands

The absence in the spectra of the $\nu(\text{CO})$ of the starting monoketones about $1700\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ and the presence of more bands between $3450\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the N-H stretching vibrations, together with the thioamide bands, confirm the formation of the hybrid ligands (Table 3.19).

The changes produced by the protonation of the aromatic nitrogen can be clearly observed, in particular by the presence of a new signal between 1644 and 1652 cm^{-1} . The spectra of H_2AMeTsP and $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ (Figures 3.19 and 3.20) are shown as an example.

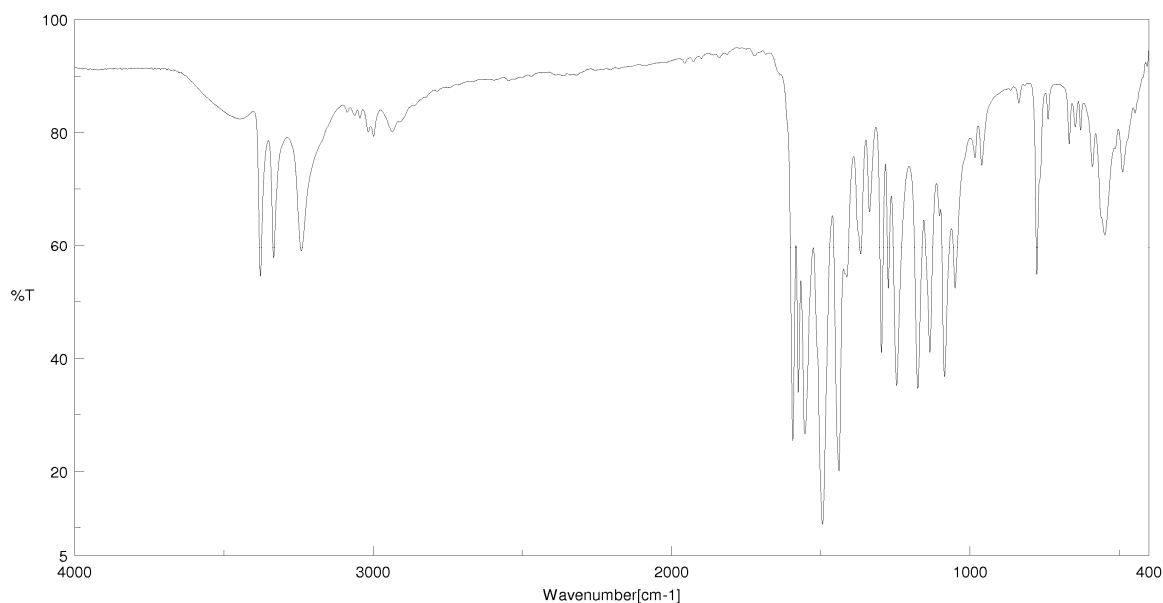


Figure 3.19. IR spectrum of H_2AMeTsP

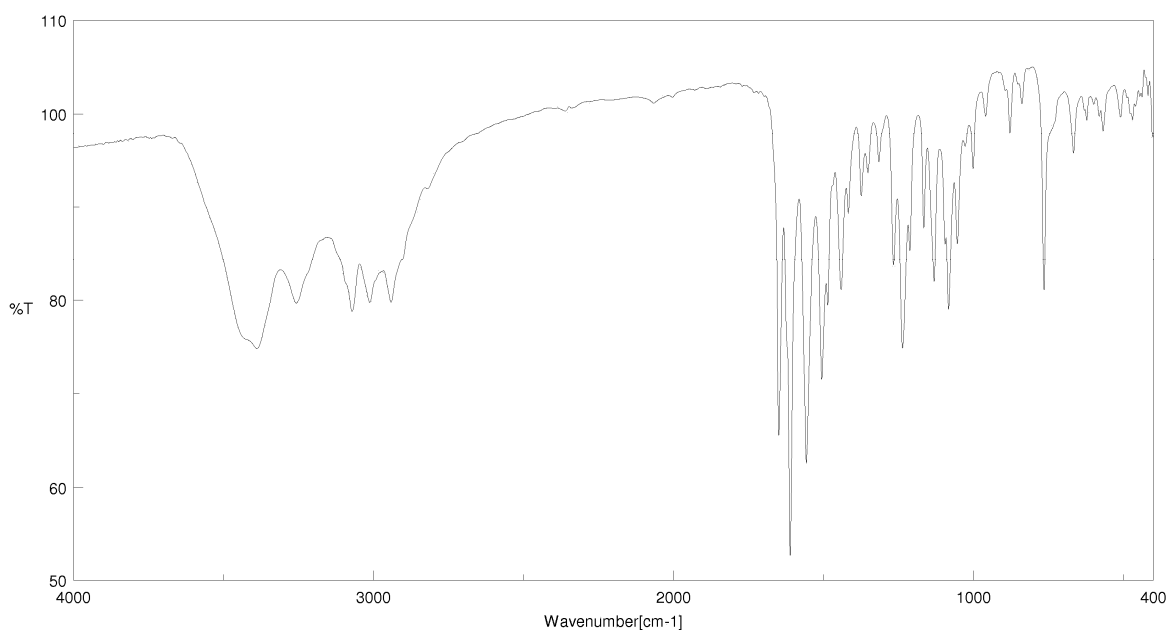


Figure 3.20. IR spectrum of $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$

3.5.5. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

The spectra were registered in DMSO- d_6 and/or $CDCl_3$. The 1H NMR spectra with some drops of D_2O were also recorded for the unambiguous assignment of the acidic hydrogens. The Chart 3.4 shows the numeration scheme used in the assignment of the signals.

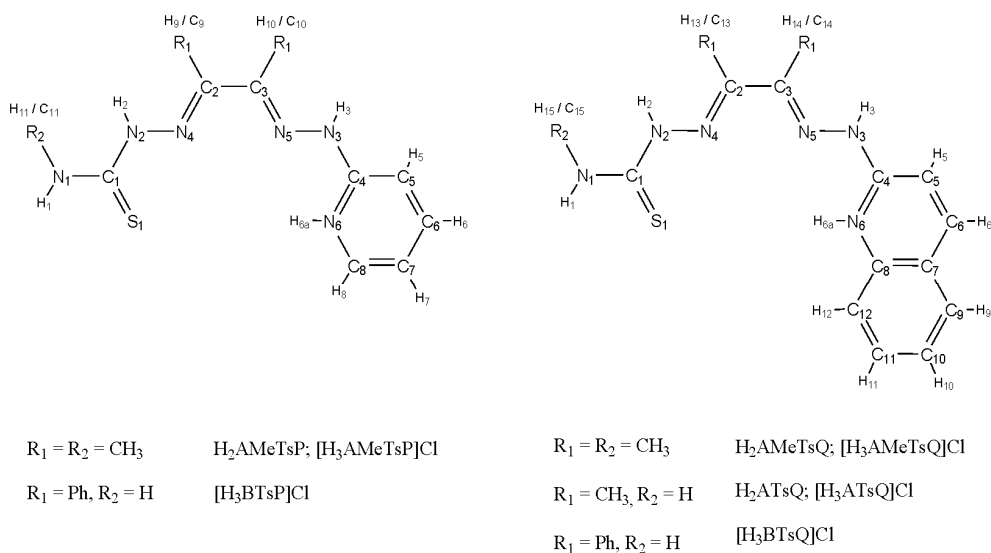


Chart 3.4. Numeration scheme used in the assignment of the NMR signals.

Proton nuclear magnetic resonance

The 1H NMR spectra of all the hybrid ligands are shown from Figure 3.21 to Figure 3.29 and the signals observed are collected in Tables 3.20 to 3.24.

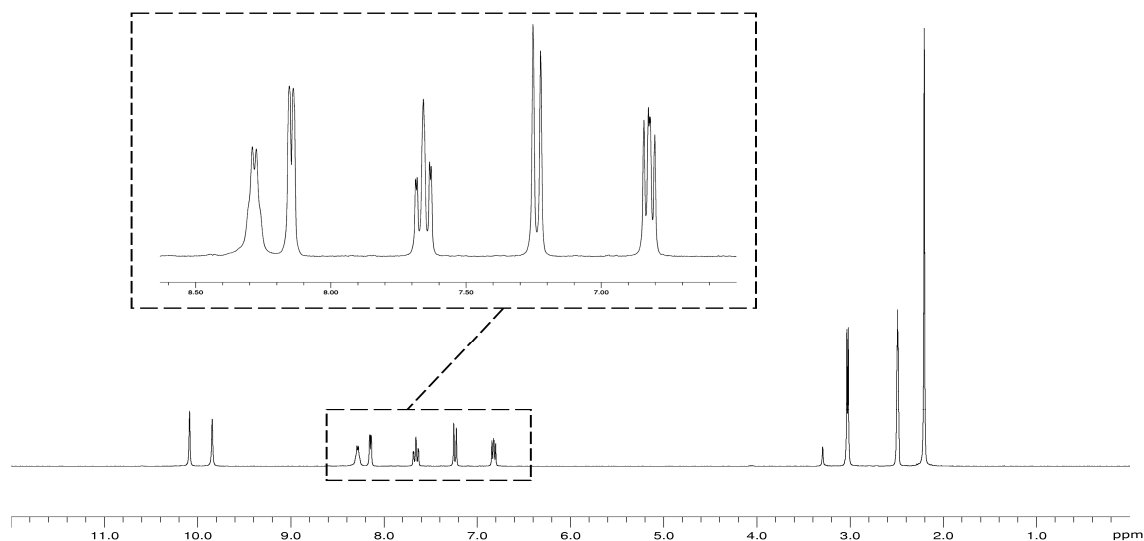


Figure 3.21. 1H NMR spectrum (DMSO- d_6) of $H_2AMeTsP$

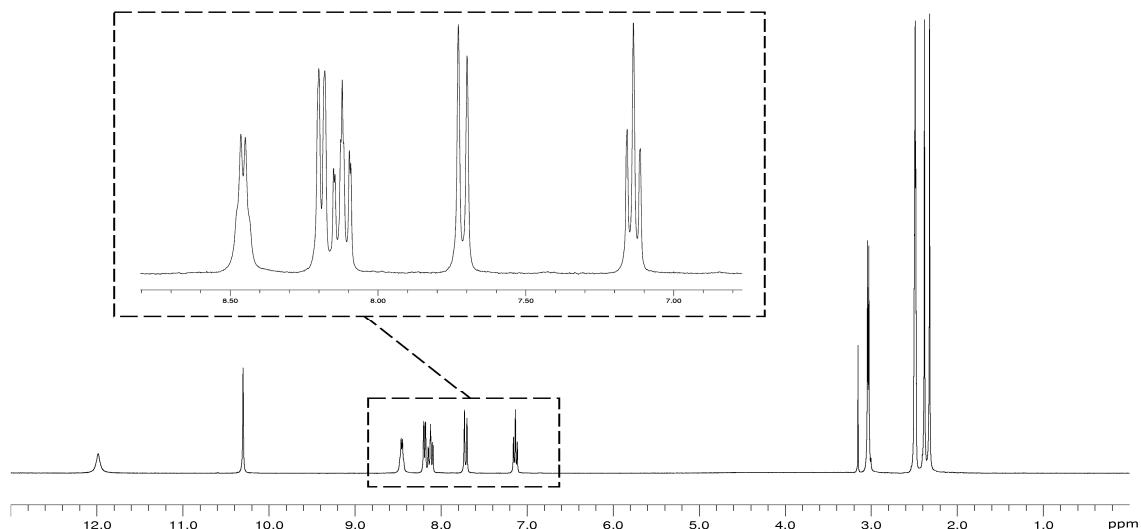


Figure 3.22. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$

Compound	H_{6a}	H_3	H_2	H_1	H_8	H_6	H_5	H_7	H_{11}	$\text{H}_9, \text{H}_{10}$
H_2AMeTsP	-	10.09 1H, s	9.84 1H, s	8.28 1H, q $^3J = 4.4$	8.15 1H, d $^3J = 4.8$	7.66 1H, ddd $^4J = 1.8,$ $^3J = 7.0,$ $^3J = 8.8$	7.24 1H, d $^3J = 8.4$	6.82 1H, ddd $^4J = 1.0,$ $^3J = 6.1,$ $^3J = 6.9$	3.03 3H, d $^3J = 4.5$	2.20 6H, s
$[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$	not observed	11.99 1H, s	10.30 1H, s	8.46 1H, q $^3J = 4.5$	8.19 1H, d $^3J = 6.2$	8.12 1H, ddd $^4J = 1.5,$ $^3J = 7.2,$ $^3J = 8.7$	7.71 1H, d $^3J = 8.9$	7.14 1H, t $^3J = 6.4$	3.04 3H, d $^3J = 4.5$	2.38 3H, s 2.32 3H, s

Table 3.20. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ^1H NMR spectra ($\text{DMSO-}d_6$) of H_2AMeTsP and $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$

The ^1H NMR spectra of H_2AMeTsP and $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ show the amine hydrogen atoms from the thiosemicarbazone moiety and the 2-hydrazonepyridine, confirming the formation of the hybrid ligands. The formation of the chloride salt causes the shift of the signals of the amines and some of the pyridine hydrogen atoms. The additional proton due to the protonation of the pyridine ring is not observed in DMSO, probably due to a quick exchange with the residual water of the solvent.

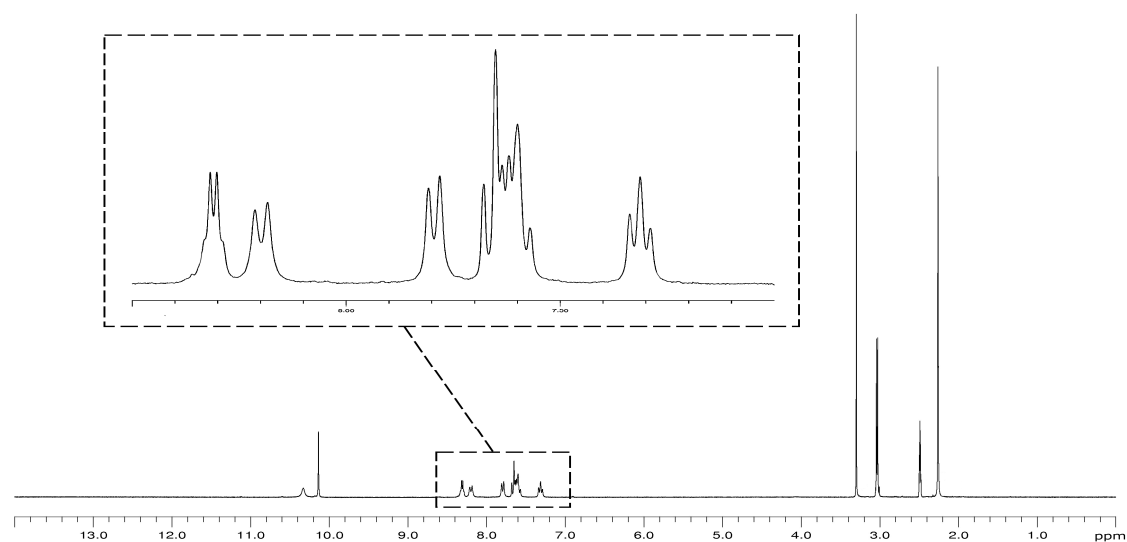


Figure 3.23. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of H_2AMeTsQ

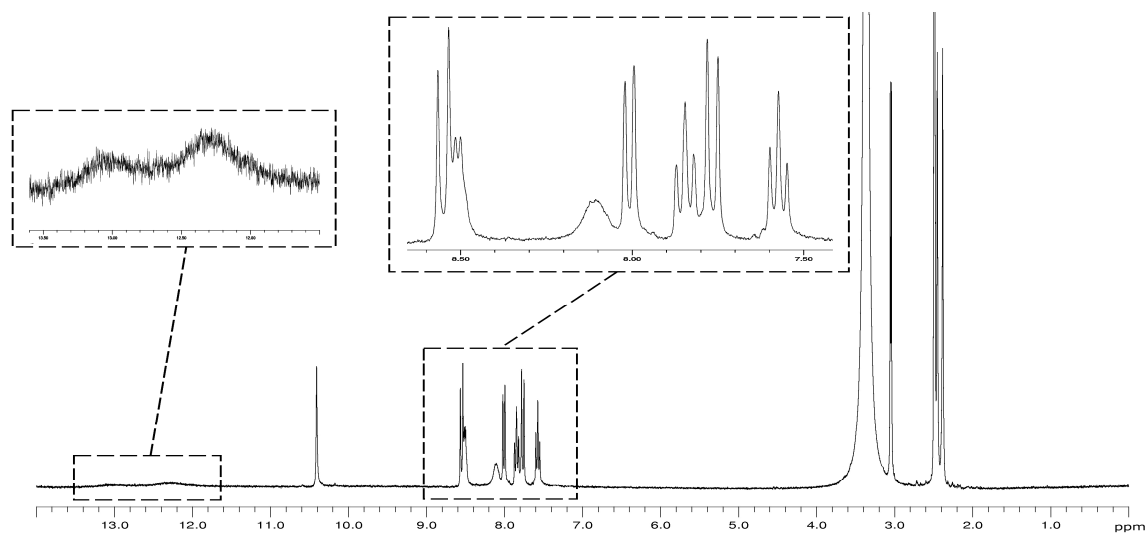


Figure 3.24. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$

Compound	H _{6a}	H ₃	H ₂	H ₁	H ₆	H ₉	H ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₀	H ₁₅	H ₁₃ , H ₁₄
H_2AMeTsQ	-	10.33 1H, s	10.14 1H, s	8.31 1H, q $^3J = 4.6$	8.20 1H, d $^3J = 8.8$	7.80 1H, d $^3J = 7.9$	7.70-7.55 3H, m			7.31 1H, t $^3J = 7.3$	3.04 3H, d $^3J = 4.6$	2.26 6H, s
$[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$	13.03 0.3H, br s	12.28 0.8H, br s	10.41 1H, s	8.51 1H, q $^3J = 4.4$	8.55 1H, d $^3J = 9.4$	8.01 1H, d $^3J = 7.7$	8.11 1H, br s	7.85 1H, t $^3J = 7.4$	7.77 1H, d $^3J = 9.4$	7.57 1H, t $^3J = 7.5$	3.05 3H, d $^3J = 4.5$	2.45 3H, s 2.39 3H, s

Table 3.21. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ^1H NMR spectra ($\text{DMSO}-d_6$) of H_2AMeTsQ and $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$

The ^1H NMR spectrum of H_2AMeTsQ is similar to that of H_2AMeTsP , but the chemical shifts in $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$ are more strongly modified than in that of the pyridine derivative $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$. Unlike in the pyridine ligand, in $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$ it is possible to observe the presence of the additional hydrogen atom, H_{6a} .

The ^1H NMR spectra of the ligands from thiosemicarbazide show one additional signal corresponding to the terminal amine group marked with the labels H_{1a} and H_{1b} and in all the compounds both hydrogens are unequivalent. The spectra of H_2ATsQ and $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$ resemble the 4-methyl-3-thiosemicarbazide derivatives.

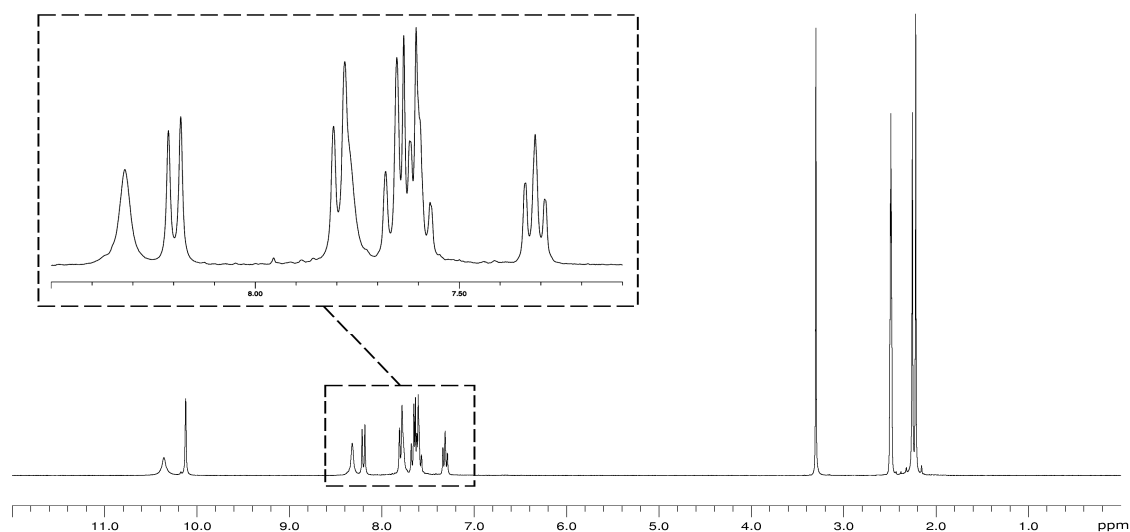


Figure 3.25. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of H_2ATsQ

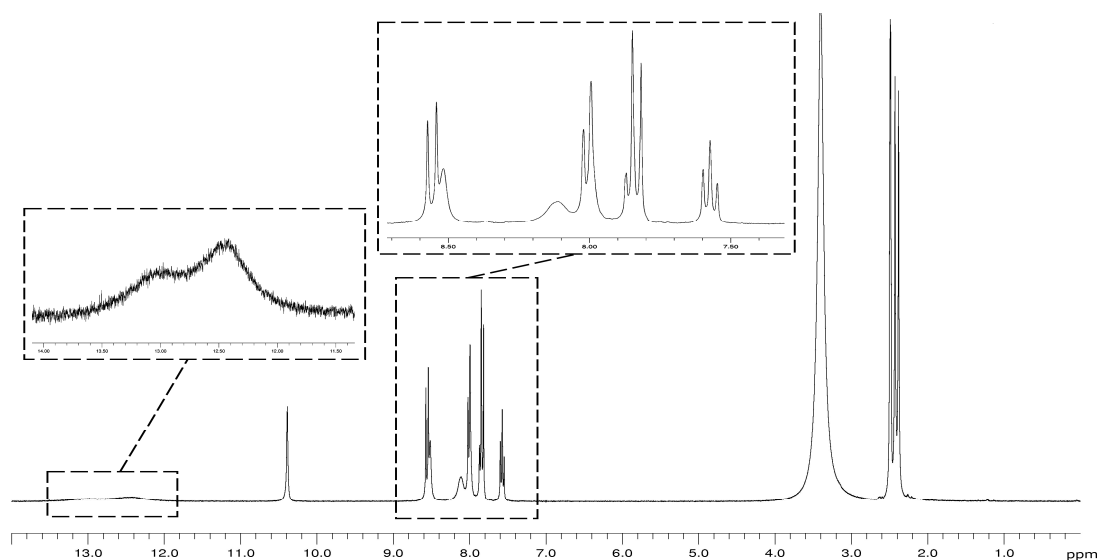


Figure 3.26. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$

Compound	H _{6a}	H ₃	H ₂	H _{1a}	H ₆	H ₅	H _{1b}	H ₉	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₀	H ₁₃ , H ₁₄
H ₂ ATsQ	-	10.36 1H, s	10.12 1H, s	8.32 1H, s	8.20 1H, d ³ J = 9.1	7.79 2H, m			7.70-7.55 3H, m		7.31 1H, t ³ J = 7.0	2.26 3H, s 2.22 3H, s
[H ₃ ATsQ]Cl	13.01 0.5H, br s	12.47 1H, br s	10.39 1H, s	8.52 1H, s	8.56 1H, d ³ J = 9.4	8.11 1H, br s	8.00 2H, m		7.85 2H, m		7.57 1H, t ³ J = 7.6	2.43 3H, s 2.38 3H, s

Table 3.22. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ¹H NMR spectra (DMSO-*d*₆) of H₂ATsQ and [H₃ATsQ]Cl

The ligands obtained from benzil were only isolated as the chloride salts and their spectra are close to the corresponding diacetyl derivatives, but with more signals corresponding to aromatic hydrogens. They are soluble in CDCl₃, in which the H_{6a} hydrogen can be clearly observed. Figures 3.27 and 3.28 show the changes induced in the spectrum of [H₃BTsP]Cl in CDCl₃ by the addition of D₂O.

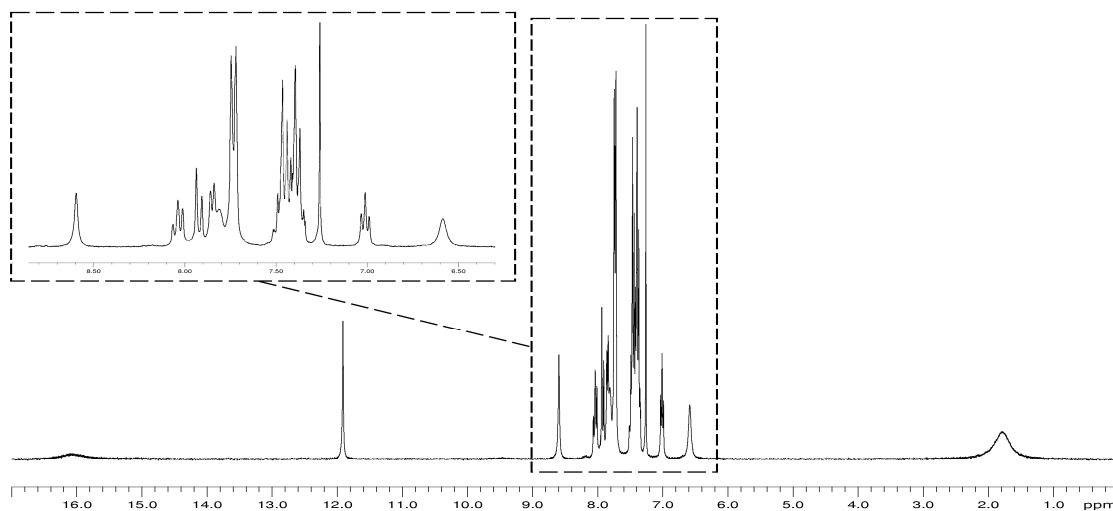


Figure 3.27. ¹H-RMN spectrum (CDCl₃) of [H₃BTsP]Cl

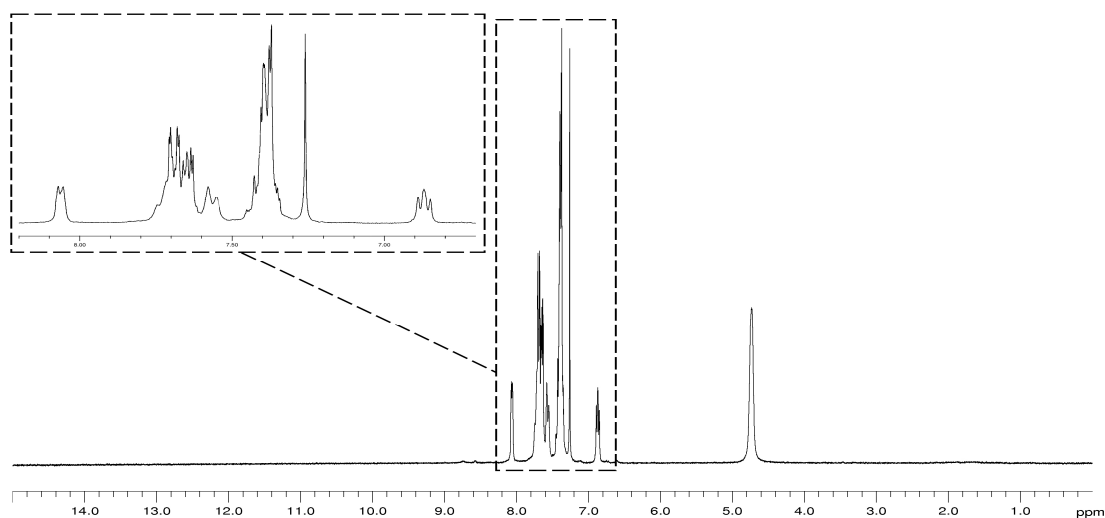


Figure 3.28. ^1H -RMN spectrum ($\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$) of $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$

Compound	H_{6a}	H_3	H_2	H_{1a}	H_{1b}	H_8	H_6	Ph	H_5	H_7
$[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}^a$	not observed	11.69 1H, br s	10.21 1H, s	8.63 1H, s	8.38 1H, s	8.30 1H, d, $^3J = 5.6$	8.12 1H, ddd, $^4J = 1.3$, $^3J = 7.2$, $^3J = 8.7$	7.91-7.76 4H, m 7.53-7.35 7H, m		7.20 1H, t $^3J = 6.3$
$[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}^b$	16.08 1H, br s	11.91 1H, s	8.60 1H, s	7.82 1H, s	6.60 1H, s	7.85 1H, d $^3J = 5.9$	8.04 1H, t $^3J = 7.8$	7.73 4H, m 7.54-7.33 6H, m	7.92 1H, d $^3J = 9.0$	7.01 1H, t $^3J = 6.5$

^a: $\text{DMSO}-d_6$; ^b: CDCl_3

Table 3.23. Chemical shifts (ppm) and the spin coupling constants (Hz) observed in the ^1H NMR spectra of $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$

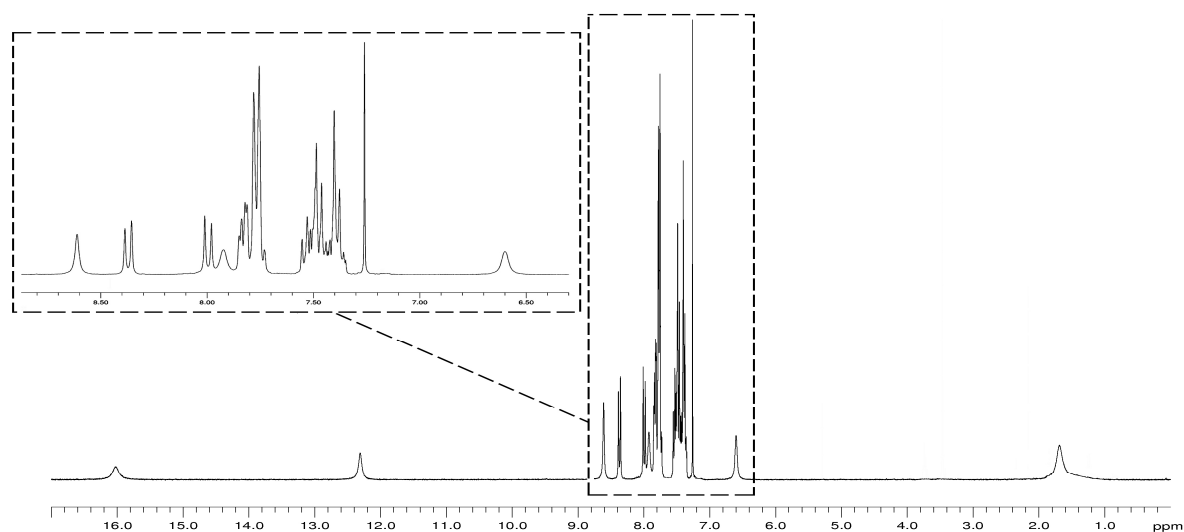


Figure 3.29. ^1H -RMN spectrum (CDCl_3) of $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$

Compound	H _{6a}	H ₃	H ₂	H _{1a}	H ₆	H _{1b}	H ₉	H ₅	H ₁₁	H ₁₂	Ph	H ₁₀
[H ₃ BTsQ]Cl ^a	not observed	10.0 7 1H, s	8.66 1H, s	8.42 2H, s		8.18 1H, s	8.04-7.78 6H, m 7.66-7.32 9H, m					
[H ₃ BTsQ]Cl ^b	16.03 1H, br s	12.3 1 1H, s	8.61 1H, s	7.92 1H, s	8.37 1H, d ³ J = 9.4	6.60 1H, s	8.00 1H, d ³ J = 9.4	7.88-7.70 7H, m 7.57-7.33 7H, m				

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CDCl₃

Table 3.24. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ¹H NMR spectra of [H₃BTsQ]Cl

Carbon nuclear magnetic resonance

The ¹³C NMR spectra of all the hybrid ligands are shown from Figure 3.30 to Figure 3.37, together with their signal assignments. The spectra of [H₃AMeTsQ]Cl and [H₃ATsQ]Cl were registered in the solid state due to their low solubility.

The ¹³C NMR spectra of all the ligands show the absence of the corresponding ketone carbon, confirming the formation of the double Schiff-bases. Moreover, the presence of one signal over 176 ppm corresponding to the CS group, signals corresponding to the CN groups between 158 and 145 ppm and several signals corresponding to the aromatic carbons, support the formation of the hybrid ligands. In those from diacetyl and/or from 4-methyl-3-thiosemicarbazide, several signals at high field are observed, around 12 for the diacetyl and 30 ppm for the 4-methyl-3-thiosemicarbazone.

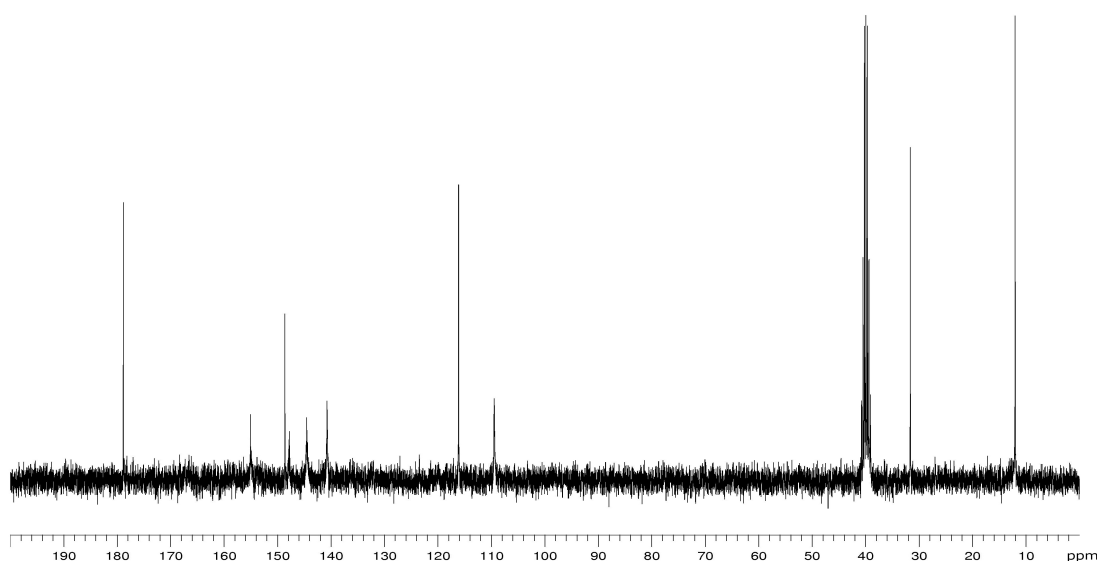


Figure 3.30. ¹³C NMR spectrum (DMSO-*d*₆) of H₂AMeTsP

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm 178.8 (C_1), 155.1 (C_4), 148.6, 147.8 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 144.5 (C_8), 140.7 (C_6), 116.1 (C_7), 109.5 (C_5), 31.7 (C_{11}), 12.0 ($\text{C}_9 + \text{C}_{10}$). ^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ/ppm 176.6 (C_1), 157.2 (C_4), 149.1, 147.4 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 144.8 (C_8), 141.8 (C_6), 116.2 (C_7), 107.1 (C_5), 32.4 (C_{11}), 13.7, 12.6 ($\text{C}_9, \text{C}_{10}$).

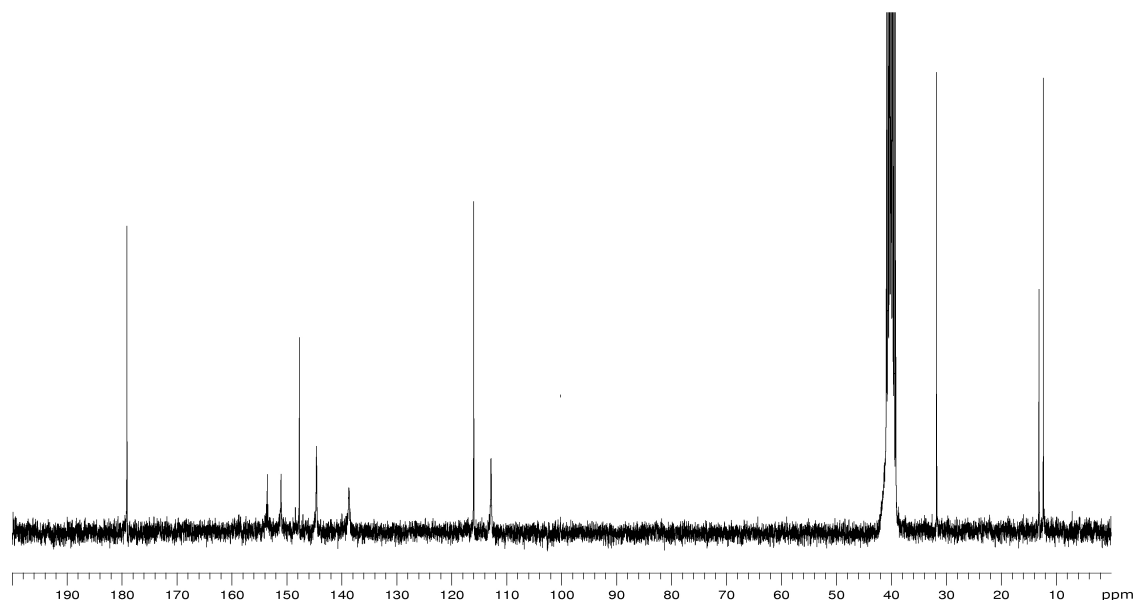


Figure 3.31. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm 179.1 (C_1), 153.6 (C_4), 151.1, 147.7 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 144.6 (C_8), 138.7 (C_6), 116.0 (C_7), 112.9 (C_5), 31.8 (C_{11}), 13.1, 12.4 ($\text{C}_9, \text{C}_{10}$).

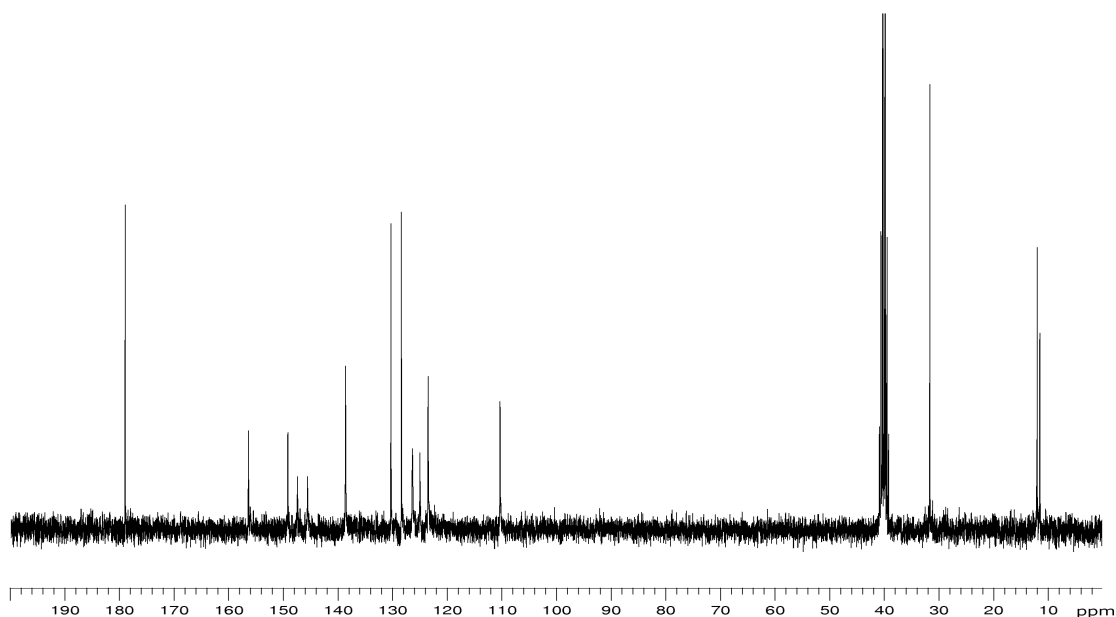


Figure 3.32. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of H_2AMeTsQ

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm 178.9 (C_1), 156.4 (C_4), 149.1, 147.4 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 145.5 (C_8), 138.6 (C_6), 130.3 (C_{11}), 128.4 (C_9), 126.3 (C_{12}), 125.0 (C_{10}), 123.5 (C_7), 110.3 (C_5), 31.7 (C_{15}), 12.0, 11.5 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$).

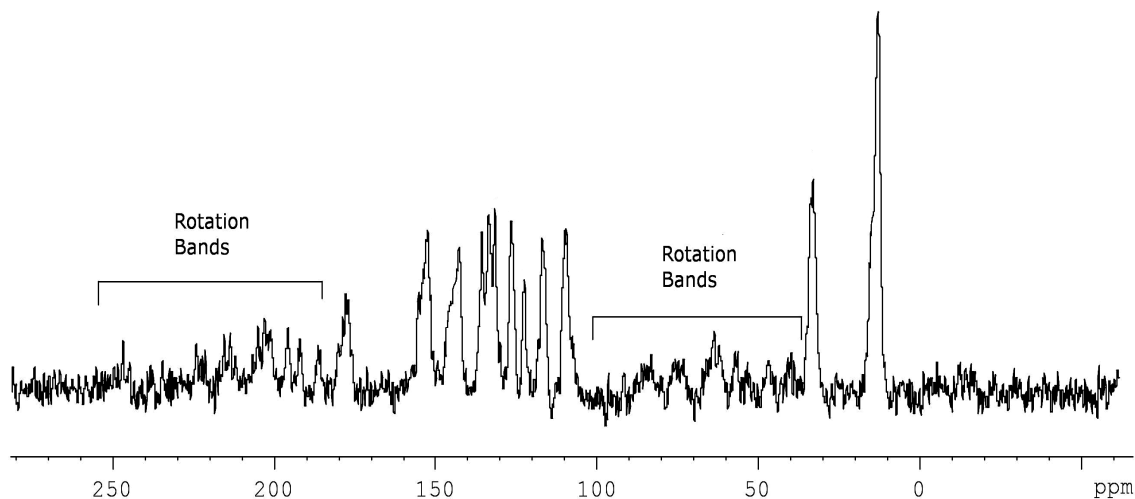


Figure 3.33. ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz, 25 °C): δ/ppm 178.2 (C_1), 152.8 ($\text{C}_4 + \text{C}_2 + \text{C}_3$), 143.0 (C_8), 136.0 (C_6), 133.9 (C_{11}), 132.0 (C_9), 126.8 (C_{12}), 122.8 (C_{10}), 117.3 (C_7), 109.7 (C_5), 33.0 (C_{15}), 12.9 ($\text{C}_{13} + \text{C}_{14}$).

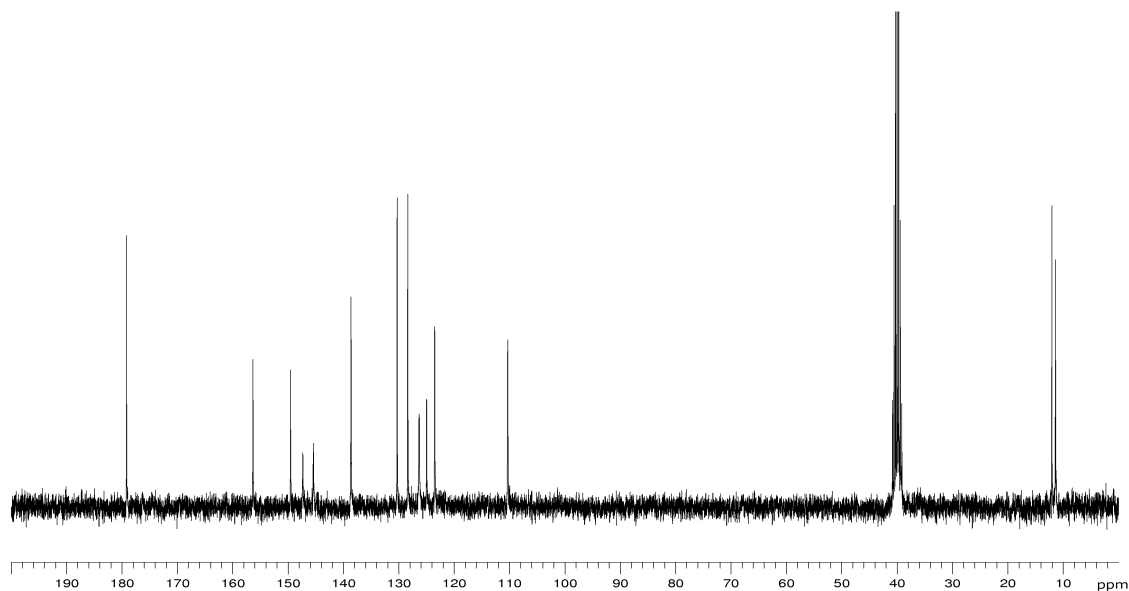


Figure 3.34. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of H_2ATsQ

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ/ppm 179.2 (C_1), 156.3 (C_4) 149.6, 147.3 ($\text{C}_2 + \text{C}^3$), 145.4 (C_8), 138.6 (C_6), 130.3 (C_{11}), 128.4 (C_9), 126.3 (C_{12}), 125.0 (C_{10}), 123.5 (C_7), 110.3 (C_5), 12.0, 11.4 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$).

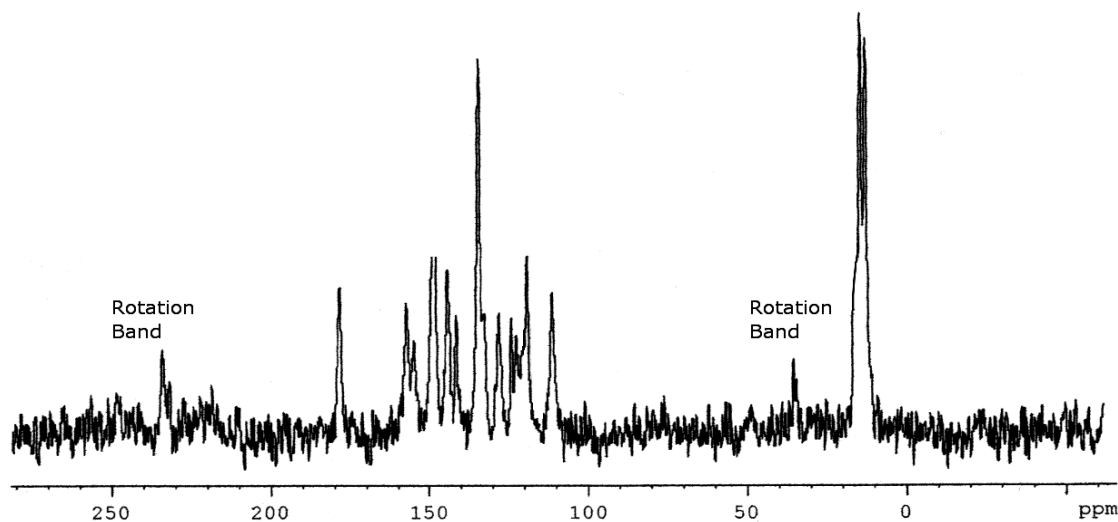


Figure 3.35. ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ/ppm 178.6 (C_1), 157.9 (C_4) 155.3, 149.1 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 144.6 (C_8), 141.9 (C_6), 134.9 (C_{11}), 128.3 (C_9), 124.5 (C_{12}), 122.9 (C_{10}), 119.5 (C_7), 111.7 (C_5), 14.5, 12.8 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$).

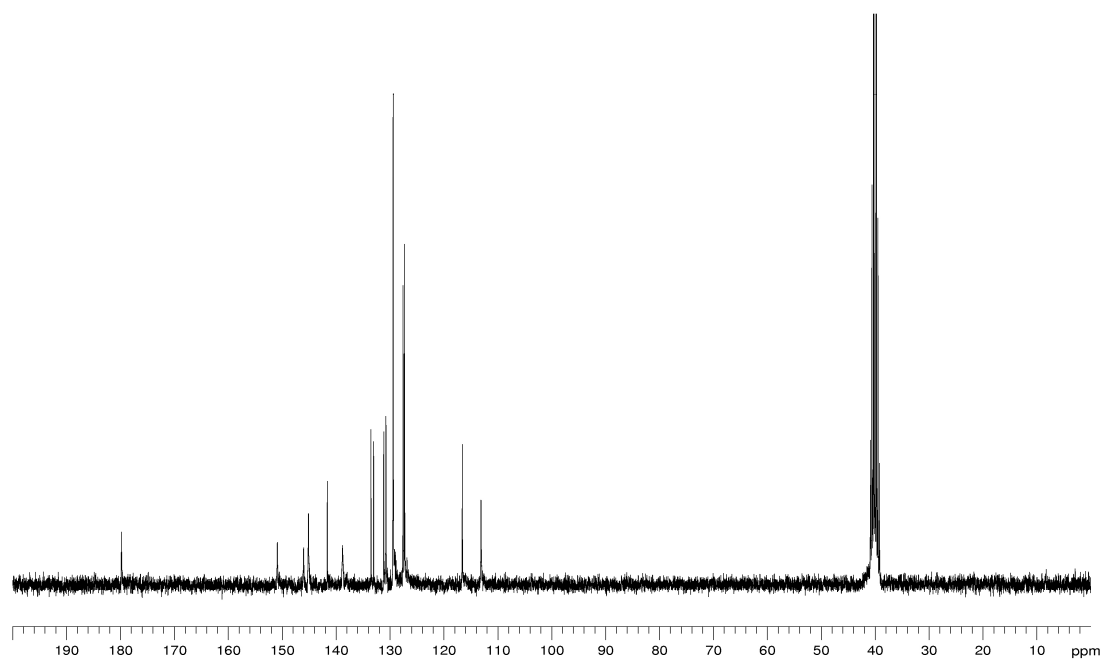


Figure 3.36. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm 179.8 (C_1), 150.9 (C_4), 146.0, 145.1 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 141.6 (C_8), 138.8 (C_6), 133.5, 133.0, 131.1, 130.7, 129.4, 127.6, 127.3 (Ph), 116.6 (C_7), 113.1 (C_5).

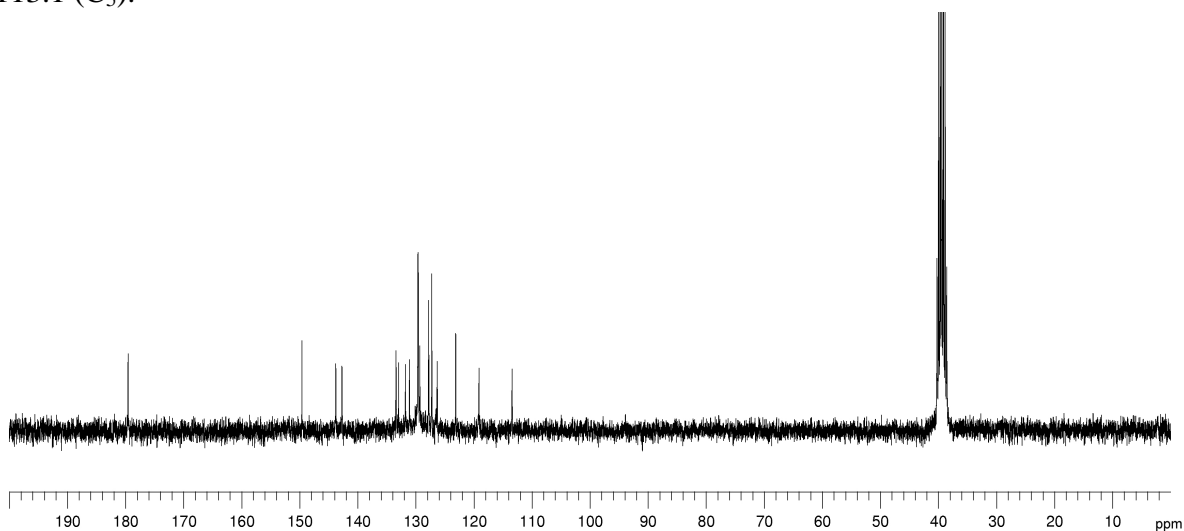


Figure 3.37. ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO-}d_6$) of $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$

^{13}C NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm 179.5 (C_1), 149.6 (C_4), 143.8, 142.7 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$), 133.4 (C_6), 132.9 (C_8), 131.7 (C_{11}), 131.0 (C_9), 129.6, 129.5, 129.3, 127.7, 127.2 (Ph), 126.3 (C_{12}), 123.1 (C_{10}), 119.1 (C_7), 113.4 (C_5).

3.6. Reference list

- [1] A. L. Spek, PLATON, The University of Utrecht, Utrecht, 2004.
- [2] L. Alsop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2770.
- [3] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5222.
- [4] E. Sutton, “*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (Suplement)*”, The Chemical Society, London, **1965**.
- [5] A. Arquero, M. Cañadas, M. Martínez-Ripoll, M. A. Mendiola, A. Rodríguez, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11271.
- [6] A. Castiñeiras, E. Bermejo, D. X. West, *J. Mol. Struct.* **1999**, 478, 73.
- [7] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*”, 3^a ed., Academic Press, Inc., San Diego, **1990**.
- [8] R. M. Silverstein, F. X. Webster, “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, 6^a ed., Wiley, New York, **1997**.
- [9] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, “*Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*”, 3^a ed., Springer, Barcelona, **1998**.
- [10] L. K. Gupta, U. Bansal, S. Chandra, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2006**, 65, 463.
- [11] J. P. Holland, F. I. Aigbihio, H. M. Betts, P. D. Bonnitche, P. Burke, M. Christlieb, G. C. Churchill, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. C. Green, J. M. Peach, S. R. Vasudevan, J. E. Warren, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 465.
- [12] J. R. Dilworth, J. M. Peach, J. M. Heslop, P. S. Donnelly, *PCT Int. Appl.* **2007**, WO 2007003944 A2 20070111.
- [13] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. White, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 496.
- [14] S. A. Berger, R. Rothchild, *Microchem. J.* **1988**, 37, 181.

4. $\text{H}_2(\text{BMeTs})_2$ complexes

4.1. Synthesis

All the reactions were carried out using the same general procedure: a solution of 0.18 mmol of the corresponding metal nitrate in 2 mL of solvent was added to a suspension of 0.18 mmol of H₂B(MeTs)₂ in 20 mL of solvent with 1, 2 or any equivalent of LiOH.H₂O.

The particular conditions of each reaction, together with the products obtained and yields, are described below.

[Zn(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Zn(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃.H₂O 1. The suspension was stirred in ethanol under reflux for 24 h. The yellow solid precipitated was filtered off, washed with ethanol and dried in *vacuo*. Yield: 79% (85 mg).

If the reaction was carried out in methanol, the starting compounds were recovered.

[Cd(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Cd(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃.H₂O 2. The methanolic solution was stirred under reflux for 6 h and partially concentrated until a yellow solid precipitated which was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 64% (73 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Hg(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] 3. The resulting ethanolic suspension was stirred for 24 h at room temperature. The yellow solid was filtered off, washed with ethanol and dried in *vacuo*. Yield: 57% (73 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a solution in methanol.

[Zn(B(MeTs)₂)(H₂O)].2H₂O 4. The reaction was carried out in methanol in the presence of two equivalents of LiOH.H₂O. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 87% (79 mg).

The reaction was also carried out in the presence of one equivalent of LiOH.H₂O stirring the suspension for 24 h at room temperature. The yellow solid precipitated was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 42% (38 mg).

[Cd(B(MeTs)₂)]₂ 5. The reaction was carried out in methanol in the presence of two equivalents of LiOH.H₂O. The resulting orange suspension was stirred under reflux for 6 h. The orange solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 88% (78 mg). Attempts to obtain valid crystals for X-ray diffraction were unsuccessful, and in DMF and methanol, two different polymeric sulphates were recrystallised as decomposition products.

If the reaction was carried out in the presence of one equivalent of LiOH.H₂O, a mixture of **2** and **5** (major product) was obtained.

[Hg(B(MeTs)₂)₂]₂ 6. The reaction was performed in methanol in the presence of two equivalents of LiOH.H₂O. The suspension was stirred for 24 hours at room temperature. The yellow solid was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 95% (100 mg).

If the reaction was carried out in the presence of one equivalent of LiOH.H₂O, a mixture of **3** and **6** (major product) was obtained.

4.2. Experimental data

Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)	Λ _M [*]
[Zn(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Zn(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃.H₂O 1 Zn ₂ C ₃₆ H ₄₄ N ₁₆ S ₄ O ₁₄ (1183.91)	36.29 (36.49)	3.61 (3.75)	18.80 (18.92)	10.69 (10.81)	yellow	234	130.8
[Cd(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Cd(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃.H₂O 2 Cd ₂ C ₃₆ H ₄₄ N ₁₆ S ₄ O ₁₄ (1277.92)	33.75 (33.84)	3.44 (3.47)	17.16 (17.54)	10.19 (10.04)	yellow	187	120.4
[Hg(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] 3 HgC ₁₈ H ₂₀ N ₈ S ₂ O ₆ (709.12)	-	-	-	-	yellow	154 decom.	87.1
[Zn(B(MeTs)₂)(H₂O)].2H₂O 4 ZnC ₁₈ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₃ (501.96)	43.09 (43.07)	4.88 (4.82)	16.66 (16.74)	12.50 (12.78)	yellow	235 decom.	4.3
[Cd(B(MeTs)₂)₂] 5 Cd ₂ C ₃₆ H ₃₆ N ₁₂ S ₄ (989.83)	43.52 (43.68)	3.65 (3.67)	16.84 (16.98)	12.87 (12.96)	orange	247	7.8
[Hg(B(MeTs)₂)₂] 6 Hg ₂ C ₃₆ H ₃₆ N ₁₂ S ₄ (1166.19)	-	-	-	-	yellow	165 decom.	2.4

Theoretical data in parentheses. *Ω⁻¹cm²ml⁻¹

Table 4.1. Elemental analysis and physical properties of the complexes

Mass Spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
[Zn(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Zn(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃. H₂O 1	ESI ⁺	446.9	[Zn(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺
[Cd(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] [Cd(NO₃)(H₂B(MeTs)₂)(H₂O)]NO₃.H₂O 2	FAB ⁺	496.8 (100%)	[Cd(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺
[Hg(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] 3	FAB ⁺	585.1 (80%)	[Hg(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺
[Zn(B(MeTs)₂)(H₂O)].2H₂O 4	FAB ⁺	446.9 (20%)	[Zn(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺
[Cd(B(MeTs)₂)₂] 5	FAB ⁺	496.9 (100%) 990.8 (31%)	[Cd(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺ [Cd ₂ (B(MeTs) ₂) ₂ +H] ⁺
[Hg(B(MeTs)₂)₂] 6	ESI ⁺	585.1 969.2 1166.2	[Hg(HB(MeTs) ₂) ₂] ⁺ [Hg(HB(MeTs) ₂) ₂ +H] ⁺ [Hg ₂ (B(MeTs) ₂) ₂ +H] ⁺

Table 4.2. Peaks observed in the mass spectra of the complexes

Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ + Thioamide II	$\nu(\text{NO})$	Thioamide IV
H ₂ B(MeTs) ₂	3383(sh), 3335(s)	1601(sh), 1546(s)	-	845(w)
[Zn(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] [Zn(NO ₃)(H ₂ B(MeTs) ₂)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O 1	3435(m), 3223(m), 3141(m)	1633(w), 1589(s)	1384 (s)	823(w)
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] [Cd(NO ₃)(H ₂ B(MeTs) ₂)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O 2	3446(m), 3344(m), 3222(m)	1617(w), 1574(s)	1384(s)	819(w)
[Hg(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] 3	3237(m)	1634(w), 1588(s)	1384(s)	826(w)
[Zn(B(MeTs) ₂)(H ₂ O)]·2H ₂ O 4	3431(m), 3386(m)	1620(w), 1600(w), 1544(m)	-	843(w)
[Cd(B(MeTs) ₂) ₂] 5	3370(s)	1618(w), 1600(w), 1561(s)	-	836(w)
[Hg(B(MeTs) ₂) ₂] 6	3375(m)	1615(w), 1550(s)	-	841(w)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 4.3. The most characteristic infrared bands (cm⁻¹) of H₂B(MeTs)₂ and its complexes¹³C NMR spectroscopy

Compound	C=S	C=N	Ph	C ₇ + C ₈
H ₂ B(MeTs) ₂ ^a	178.6	140.4	133.2, 130.3, 129.1, 126.8	31.5
H ₂ B(MeTs) ₂ ^b	177.2	139.8	130.6, 128.1, 124.7	32.1
1 ^a	179.3, 179.0, 178.9	143.8, 143.6, 140.7	135.5, 133.6, 131.4, 130.8, 130.6, 129.9, 129.4, 128.9, 128.4, 127.9, 127.1	31.8, 31.7
2 ^c	181.0	148.8	131.9, 130.9, 130.7, 130.3, 130.1, 129.8, 129.5, 129.2, 128.1, 128.0	32.1
2 ^b	180.2	148.1, 147.0	134.1, 131.9, 130.8, 129.0, 128.1, 127.1, 125.8	35.3, 31.4
3 ^b	174.7	146.6	130.1, 128.5	33.3
4 ^a	171.7	158.9	133.6, 130.5, 129.4, 128.7, 127.9, 127.6, 127.2	29.9
4 ^b	172.1	160.8	129.0	30.6
5 ^b	178.7, 162.5	158.7, 146.0	137.5, 135.5, 132.8, 130.4, 128.9, 127.0	29.9
6 ^b	178.3, 174.8	148.0	129.3	31.0

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS; ^c: MeOD-*d*₄**Table 4.4.** Chemical shifts (ppm) of H₂B(MeTs)₂ and its complexes

¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR spectroscopy

Compound	¹¹³ Cd	¹⁹⁹ Hg
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] [Cd(NO ₃)(H ₂ B(MeTs) ₂)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^d 2	167.3	
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] [Cd(NO ₃)(H ₂ B(MeTs) ₂)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^e 2	186.3, 144.3	
[Cd(B(MeTs) ₂) ₂] ₂ ^e 5	410.4	
[Cd(B(MeTs) ₂) ₂] ₂ ^c 5	425.4	
[Hg(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] ^a 3		-917.8
[Hg(NO ₃) ₂ (H ₂ B(MeTs) ₂)] ^f 3		-898.3
[Hg(B(MeTs) ₂) ₂] ₂ ^a 6		-714.3
[Hg(B(MeTs) ₂) ₂] ₂ ^b 6		-1241.1

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CDCl₃; ^c: CP/MAS; ^d: MeOD-*d*₄; ^e: DCM + CDCl₃; ^f: DMF + CDCl₃

Table 4.5. Signals (ppm) observed in the ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR spectra of cadmium and mercury complexes

4.3. Discusión de resultados

Las reacciones se realizaron mezclando una disolución del nitrato correspondiente con una suspensión del ligando en relación metal:ligando 1:1. Se ha estudiado también la influencia del pH del medio cambiando la relación ligando:LiOH·H₂O, lo que da lugar a la obtención de diferentes complejos, en los que el ligando se comporta como molécula neutra o dianiónica.

Trabajando en ausencia de base se obtuvieron los complejos **1**, **2** y **3**, cuyos datos analíticos (Tabla 4.1) confirman una relación metal:ligando 1:1, así como la presencia de dos grupos nitrato, con el ligando actuando por tanto como molécula neutra. Si la reacción se lleva a cabo con una estequiometría ligando:LiOH·H₂O 1:2, se obtienen los complejos **4**, **5** y **6**, cuyos datos analíticos indican una relación metal:ligando 1:1 y la ausencia de grupos nitrato y por consiguiente la doble desprotonación del ligando. Los mismos complejos se obtienen trabajando en presencia de un equivalente de hidróxido de litio, aunque en estos casos el rendimiento es menor. Esto se debe a que ambas ramas tiosemicarbazona son idénticas y por tanto los hidrógenos hidrazínicos tienen la misma acidez, por lo que no es posible controlar la desprotonación del ligando.

Las medidas de conductividad molar en DMF de los complejos **4** a **6** (Tabla 4.1) confirman que son especies moleculares [1], mientras que los valores de los complejos **1** y **2**

son intermedios entre electrolitos 1:1 y 2:1, lo que no está de acuerdo con las estructuras observadas mediante difracción de rayos-X de monocristal. Algo similar sucede en el complejo **3**, aunque estas discrepancias se pueden explicar por la parcial solvolisis en DMF de los grupos nitrato.

4.3.1. Difracción de rayos-X

Los datos cristalográficos y de refinamiento de los complejos están recogidos en la Tabla III de la parte experimental.

La estructura cristalina del complejo **2** muestra la presencia de dos unidades que contienen un átomo de cadmio coordinado a un ligando tetradentado N₂S₂, a un nitrato bidentado y a una molécula de agua o a otro grupo nitrato bidentado (Figura 4.1), así como un anión nitrato libre y una molécula de agua de cristalización. Los dos iones Cd(II) tienen por tanto entornos de coordinación distintos. El Cd(1) está hepta-coordinado en un entorno N₂S₂O₃ formado por los nitrógenos imínicos y los átomos de azufre de las 2 ramas tiosemicarbazona, el oxígeno de una molécula de agua y dos oxígenos de un grupo nitrato bidentado (Figura 4.2), mientras que el Cd(2) está octa-coordinado, ya que la molécula de agua ha sido sustituida por un grupo nitrato coordinado de modo bidentado (Figura 4.3).

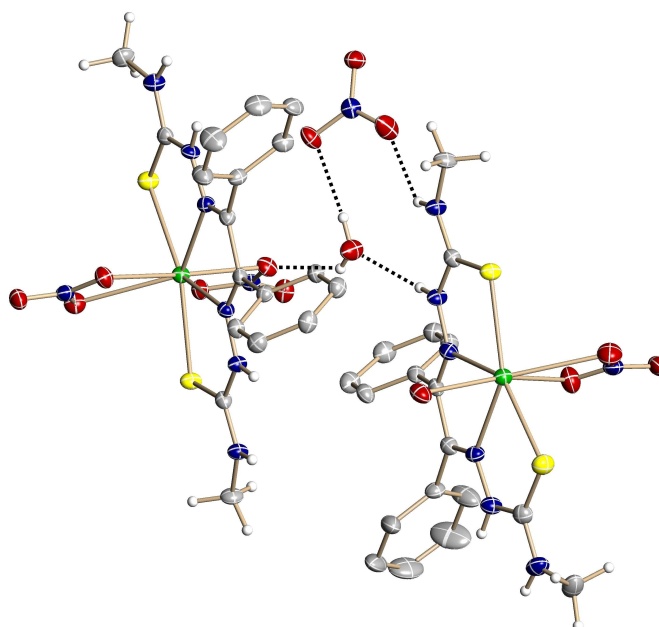


Figura 4.1. Estructura cristalina del complejo **2** con los elipsoides térmicos al 50% de probabilidad, incluyendo los enlaces de hidrógeno

El cadmio hepta-coordinado presenta una geometría de octaedro truncado distorsionado, con el ligando tetradentado, que es prácticamente plano, en el plano ecuatorial (Figura 4.2). El ángulo formado por el nitrógeno del grupo nitrato, el ión cadmio y la molécula de agua es de 173.35°, valor muy próximo al esperado para una configuración *trans*. La distancia del enlace Cd(1)–OH₂ [2.320(3) Å] (Tabla 4.6) está dentro del rango observado para otros complejos de Cd(II) que contienen en sus esferas de coordinación grupos nitrato y moléculas de agua [2]. Las distancias Cd–O del grupo nitrato bidentado, 2.484(3) y 2.647(3) Å, caen dentro del rango observado para los complejos de Cd(II) con grupos nitrato bidentados y muestran una asimetría considerable, $d = 0.16$ Å, que es del mismo orden que las observadas en otros complejos de cadmio [3].

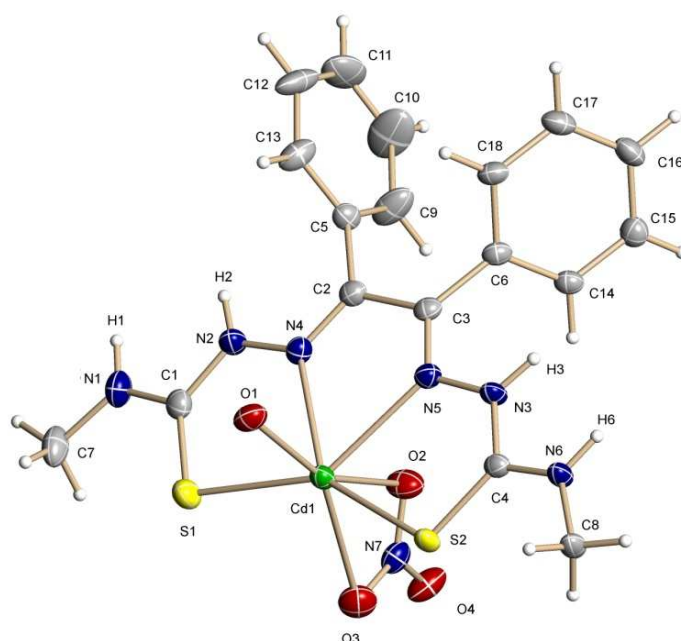


Figura 4.2. Estructura molecular de la unidad catiónica de **2**. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

El Cd(2) está octa-coordinado, con dos nitrógenos y dos azufres del ligando benzil bis(4-metil-3-tiosemicarbazona) y cuatro oxígenos de los grupos nitratos bidentados (Figura 4.3), índice de coordinación que no es muy común para el Cd(II). La disposición de los ocho átomos alrededor del Cd(II) es de dodecaedro distorsionado, con el ángulo entre los planos N₂S₂Cd y O₄Cd muy cercano a 90°. Las distancias Cd–O muestran que los dos nitratos bidentados son asimétricos, con las distancias cortas Cd–O de 2.425(3) y 2.393(3) Å, y las largas de 2.598(3) y 2.698(3) Å, tal y como se observa en otros complejos [4,5].

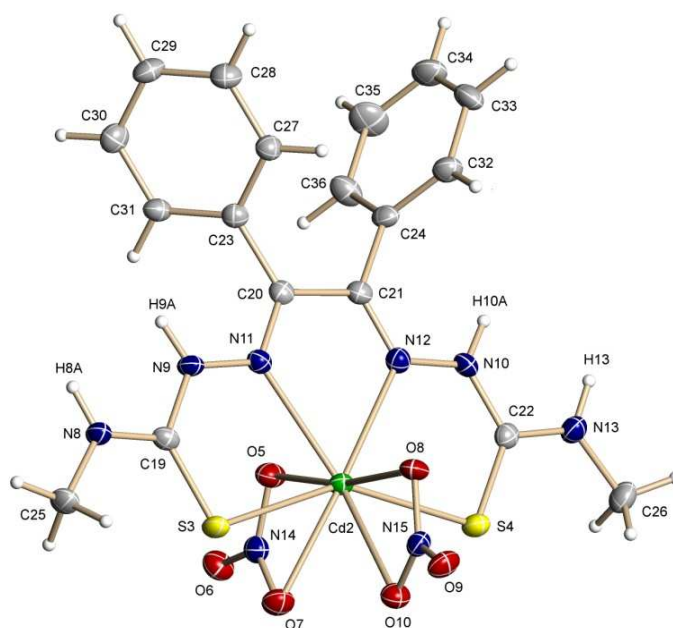


Figura 4.3. Estructura molecular de la unidad neutra de **2** con los elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

La presencia de dos distancias distintas para los enlaces Cd–N y Cd–S en cada unidad está de acuerdo con la geometría distorsionada observada. Las distancias Cd–N no son idénticas en ambas unidades, pero están dentro del rango esperado para el enlace entre un cadmio y un nitrógeno imínico. Las longitudes medias de los enlaces Cd–S en las unidades hepta y octa-coordinadas son 2.583 y 2.609 Å respectivamente, diferencia que surge del aumento del número de coordinación del ión Cd(II) en esta última. En las distancias Cd–N se observan variaciones similares (Tabla 4.6).

El modo de coordinación pseudomacrocíclico del ligando da lugar a tres anillos quelato de cinco miembros. Los ligandos bis(tiosemicarbazona) pueden ser considerados planos con una desviación máxima del plano medio de 0.0760 Å para el C(3) en la unidad hepta-coordinada y de 0.0616 Å para el N(11) en la unidad octa-coordinada. De acuerdo con la simetría del ligando, las distancias y ángulos de enlace en ambas ramas tiosemicarbazona de ambas unidades son muy similares. Las longitudes de enlace coinciden bien con el ligando en forma imina-tiona, pero con una considerable deslocalización electrónica a través del esqueleto tiosemicarbazona. Por lo tanto, las distancias del enlace tiona *ca.* 1.69 Å son intermedias entre un enlace sencillo C–S y uno doble (1.82 y 1.56 Å, respectivamente), como ocurre con los enlaces N–N (*ca.* 1.35 vs. 1.44 Å) y los tres enlaces C–N de cada rama 4-metil-3-tiosemicarbazona.

Las dos unidades están conectadas a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos amino, el nitrato no coordinado y la molécula de agua de cristalización (Figura 4.1). Por último, las moléculas se mantienen unidas entre sí en la red cristalina a través de una red de enlaces de hidrógeno entre los mismos grupos (Tabla 4.7, Figura 4.1), que da lugar a una red tridimensional.

Cd(1)-O(1)	2.320(3)	Cd(2)-O(7)	2.598(3)
Cd(1)-N(4)	2.429(3)	Cd(2)-S(4)	2.6070(15)
Cd(1)-N(5)	2.438(3)	Cd(2)-S(3)	2.6110(14)
Cd(1)-O(2)	2.484(3)	Cd(2)-O(10)	2.698(3)
Cd(1)-S(2)	2.5753(14)	S(1)-C(1)	1.690(4)
Cd(1)-S(1)	2.5912(14)	S(2)-C(4)	1.699(4)
Cd(1)-O(3)	2.647(3)	C(1)-N(2)	1.367(5)
Cd(2)-O(8)	2.393(3)	C(2)-N(4)	1.297(5)
Cd(2)-O(5)	2.425(3)	C(3)-N(5)	1.295(5)
Cd(2)-N(11)	2.439(3)	C(4)-N(3)	1.368(5)
Cd(2)-N(12)	2.457(3)		
O(1)-Cd(1)-N(4)	84.65(10)	O(8)-Cd(2)-N(12)	79.49(9)
O(1)-Cd(1)-N(5)	88.09(10)	O(5)-Cd(2)-N(12)	93.36(9)
N(4)-Cd(1)-N(5)	65.50(10)	N(11)-Cd(2)-N(12)	65.13(10)
O(1)-Cd(1)-O(2)	157.43(10)	O(8)-Cd(2)-O(7)	138.40(8)
N(4)-Cd(1)-O(2)	74.24(10)	O(5)-Cd(2)-O(7)	50.78(8)
N(5)-Cd(1)-O(2)	76.07(10)	N(11)-Cd(2)-O(7)	134.52(9)
O(1)-Cd(1)-S(2)	92.81(8)	N(12)-Cd(2)-O(7)	132.63(9)
N(4)-Cd(1)-S(2)	138.92(8)	O(8)-Cd(2)-S(4)	96.55(8)
N(5)-Cd(1)-S(2)	73.45(8)	O(5)-Cd(2)-S(4)	86.78(7)
O(2)-Cd(1)-S(2)	97.83(8)	N(11)-Cd(2)-S(4)	138.07(7)
O(1)-Cd(1)-S(1)	88.53(8)	N(12)-Cd(2)-S(4)	72.99(7)
N(4)-Cd(1)-S(1)	73.75(8)	O(7)-Cd(2)-S(4)	74.94(7)
N(5)-Cd(1)-S(1)	139.25(8)	O(8)-Cd(2)-S(3)	91.53(7)
O(2)-Cd(1)-S(1)	93.06(8)	O(5)-Cd(2)-S(3)	90.04(7)
S(2)-Cd(1)-S(1)	147.29(3)	N(11)-Cd(2)-S(3)	73.39(8)
O(1)-Cd(1)-O(3)	151.97(9)	N(12)-Cd(2)-S(3)	138.50(7)
N(4)-Cd(1)-O(3)	115.23(10)	O(7)-Cd(2)-S(3)	78.85(7)
N(5)-Cd(1)-O(3)	117.52(10)	S(4)-Cd(2)-S(3)	148.50(3)
O(2)-Cd(1)-O(3)	49.62(9)	O(8)-Cd(2)-O(10)	49.98(8)
S(2)-Cd(1)-O(3)	84.60(8)	O(5)-Cd(2)-O(10)	139.23(8)
S(1)-Cd(1)-O(3)	79.23(8)	N(11)-Cd(2)-O(10)	121.93(9)
O(8)-Cd(2)-O(5)	170.79(8)	N(12)-Cd(2)-O(10)	118.26(9)
O(8)-Cd(2)-N(11)	78.20(10)	O(7)-Cd(2)-O(10)	88.50(8)
O(5)-Cd(2)-N(11)	93.58(9)	S(4)-Cd(2)-O(10)	79.53(7)
S(3)-Cd(2)-N(12)	82.66(7)		

Tabla 4.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de **2**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(14)-H(14B)...O(5)	0.73(6)	2.35(5)	2.929(4)	136(5)
O(14)-H(14A)...O(12)	0.82(6)	2.14(6)	2.961(5)	173(6)
N(13)-H(13)...O(12)#1	0.88	1.97	2.833(4)	167.3
N(8)-H(8A)...O(9)#2	0.88	2.23	2.995(4)	145.7
N(10)-H(10A)...O(11)#1	0.88	2.14	2.926(4)	147.9
N(9)-H(9A)...O(9)#2	0.88	2.24	3.028(4)	148.4
N(6)-H(6)...O(13)	0.88	2.20	2.882(4)	133.5
N(1)-H(1)...O(4)#3	0.88	2.21	2.989(5)	147.5
N(3)-H(3)...O(14)	0.88	2.09	2.877(4)	148.4
N(2)-H(2)...O(4)#3	0.88	2.21	2.976(4)	144.6

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: # 1 $x+1, y, z$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+2, -y+2, -z$

Tabla 4.7. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **2**

La unidad asimétrica del complejo **3** está formada por media molécula, que crece por simetría para dar [Hg(NO₃)₂(H₂(MeTs)₂)]. El mercurio está coordinado a un ligando tetradentado y a dos grupos nitrato monodentados con un entorno octaédrico distorsionado (Figura 4.4). El ligando es prácticamente plano y contiene al ión Hg(II). La distancia del enlace C-S es más larga que en el complejo anterior y el enlace Hg-S es más corto que el Hg-N, lo que pone de manifiesto la gran fortaleza del enlace del mercurio con el azufre (Tabla 4.8). Las moléculas se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno entre el N(1) y el N(2) con el O(3) y el O(2) de un grupo nitrato de una molécula cercana (Tabla 4.9), formándose capas a lo largo del plano *ab*.

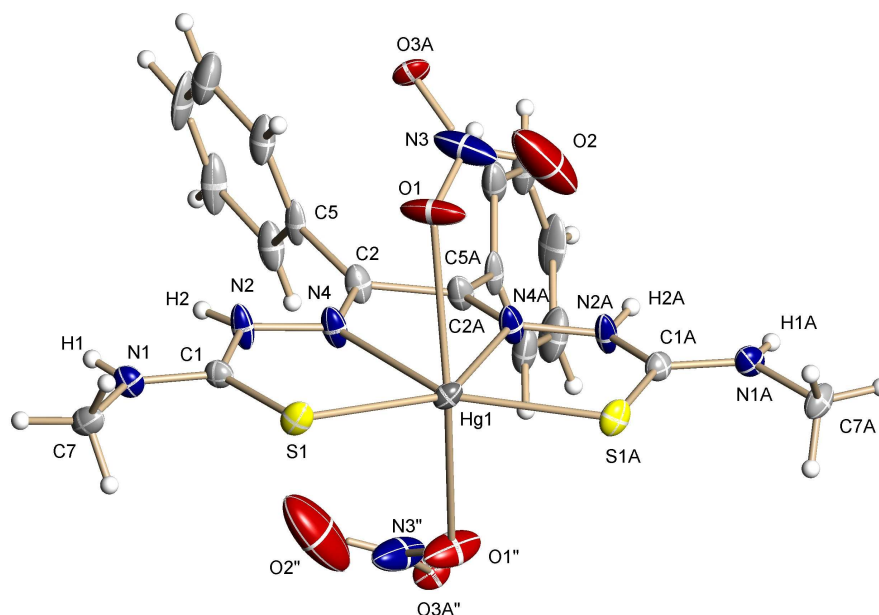


Figura 4.4. Estructura cristalina del complejo **3** con los elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Hg(1)-S(1)	2.4003(12)	S(1)#1-Hg(1)-O(1)	100.05(11)
Hg(1)-N(4)	2.493(4)	S(1)-Hg(1)-O(1)	85.54(10)
Hg(1)-O(1)	2.735(4)	N(4)-Hg(1)-O(1)	78.19(14)
S(1)-C(1)	1.714(5)	N(4)#1-Hg(1)-O(1)	85.27(13)
N(1)-C(1)	1.309(6)	C(1)-S(1)-Hg(1)	103.85(16)
N(1)-C(7)	1.458(6)	C(1)-N(1)-C(7)	124.6(4)
N(2)-C(1)	1.347(6)	C(1)-N(2)-N(4)	118.6(4)
N(2)-N(4)	1.364(5)	C(2)-N(4)-N(2)	119.9(4)
N(4)-C(2)	1.274(6)	C(2)-N(4)-Hg(1)	124.2(3)
C(2)-C(5)	1.484(6)	N(2)-N(4)-Hg(1)	115.3(3)
C(2)-C(2)#1	1.498(9)	N(1)-C(1)-N(2)	115.5(4)
S(1)#1-Hg(1)-S(1)	146.38(6)	N(1)-C(1)-S(1)	119.1(4)
S(1)-Hg(1)-N(4)#1	137.68(9)	N(2)-C(1)-S(1)	125.4(4)
S(1)-Hg(1)-N(4)	75.94(9)	N(4)-C(2)-C(5)	125.1(4)
N(4)-Hg(1)-N(4)#1	61.75(17)	N(4)-C(2)-C(2)#1	114.2(3)
		C(5)-C(2)-C(2)#1	120.5(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 - x+1, -y+3/2, -z+0

Tabla 4.8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de **3**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(3A)#2	0.77(5)	2.03(5)	2.781(8)	164(5)
N(2)-H(2)...O(2)#2	0.82(6)	2.18(6)	2.851(7)	139(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #2 x-1/2, y, -z+3/2

Tabla 4.9. Enlaces de hidrógeno (Å, °) del complejo **3**

La recristalización del complejo **5** en DMF o metanol conduce a la obtención de los sulfatos poliméricos [Cd(SO₄)(H₂O)₂(DMF)]_n (Figura 4.5) y [Cd(SO₄)(H₂O)]_n (Figura 4.8) respectivamente, provenientes de la descomposición del ligando. Como se comentó en la introducción, esto es debido a que las tiosemicarbazonas pueden sufrir un proceso de desulfuración en el que el átomo de azufre se elimina en un proceso de oxidación, obteniéndose compuestos azufrados en mayores estados de oxidación como S₈, sulfatos, etc. [6,7], que dependen del centro metálico [8,9].

La unidad asimétrica del sulfato polimérico [Cd(SO₄)(H₂O)₂(DMF)]_n está compuesta por un cadmio, un grupo sulfato, dos moléculas de agua y una molécula de DMF. El ión Cd(II) presenta una geometría octaédrica distorsionada y su entorno de coordinación O₆ está formado por dos moléculas de agua, una molécula de DMF y tres oxígenos de tres grupos sulfato diferentes (Figura 4.5, Tabla 4.10).

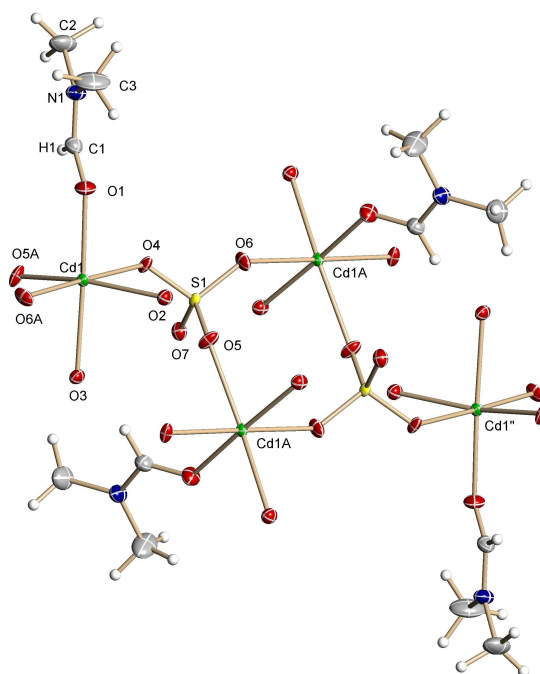


Figura 4.5. Estructura molecular de [Cd(SO₄)(H₂O)₂(DMF)]_n con los elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Los grupos sulfato actúan de puente entre tres átomos de cadmio, coordinándose a cada uno de modo monodentado, quedando libre el cuarto átomo de oxígeno. Este modo de coordinación origina anillos de 8 y 16 miembros, que se alternan dando lugar a capas (Figuras 4.5, 4.6 y 4.7). Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua presentan contactos cortos con el O(5) y el O(7) (Figura 4.6, líneas discontinuas), lo que indicaría la existencia de enlaces de hidrógeno, aunque éstos son ambiguos, ya que los átomos de hidrógeno no se pudieron localizar.

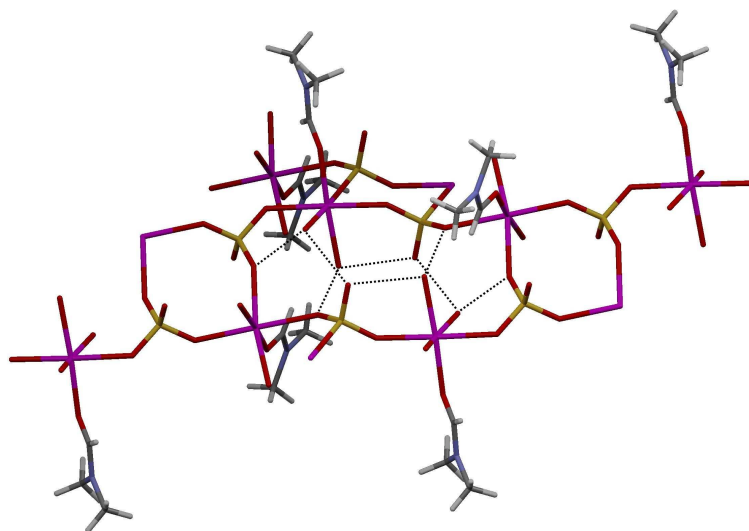


Figura 4.6. Estructura de $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})]_n$

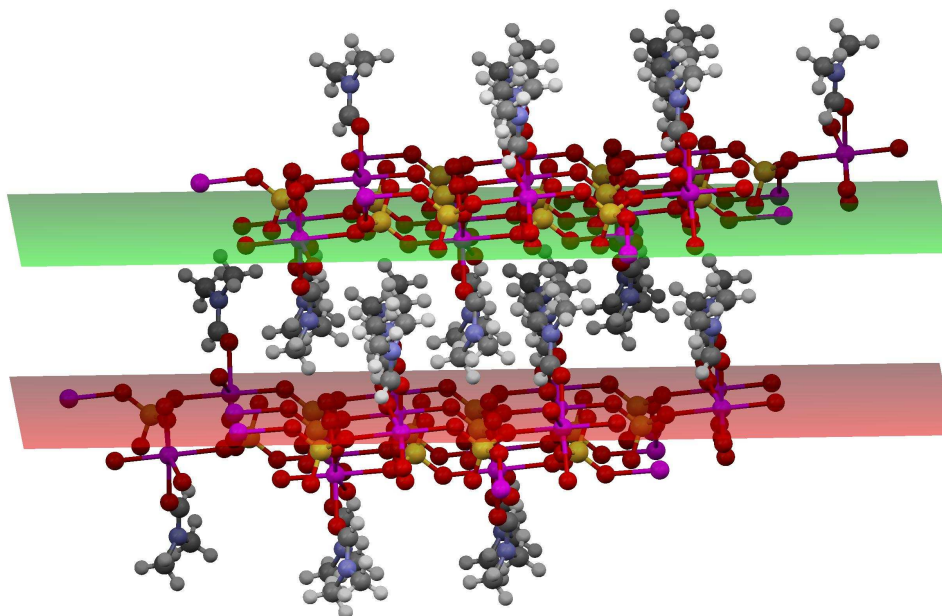


Figura 4.7. Estructura en capas del compuesto $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})]_n$

Cd(1)-O(1)	2.224(2)	O(4)-Cd(1)-O(2)	85.31(7)
Cd(1)-O(2)	2.3180(19)	O(5)#2-Cd(1)-O(4)	82.38(7)
Cd(1)-O(3)	2.310(2)	O(5)#2-Cd(1)-O(3)	81.37(7)
Cd(1)-O(4)	2.3027(19)	O(5)#2-Cd(1)-O(2)	164.21(7)
Cd(1)-O(5)#2	2.2655(19)	O(6)#1-Cd(1)-O(4)	178.46(7)
Cd(1)-O(6)#1	2.238(2)	O(6)#1-Cd(1)-O(5)#2	98.60(8)
S(1)-O(4)	1.490(2)	O(6)#1-Cd(1)-O(3)	86.91(8)
S(1)-O(5)	1.473(2)	O(6)#1-Cd(1)-O(2)	93.51(8)
S(1)-O(6)	1.465(2)	O(1)-C(1)-N(1)	123.1(3)
S(1)-O(7)	1.466(2)	O(1)-C(1)-H(1)	120(3)
O(1)-C(1)	1.242(4)	O(5)-S(1)-O(4)	107.50(11)
N(1)-C(1)	1.313(4)	O(6)-S(1)-O(4)	107.85(12)
N(1)-C(3)	1.450(4)	O(6)-S(1)-O(5)	110.20(13)
N(1)-C(2)	1.451(4)	O(6)-S(1)-O(7)	110.94(12)
C(1)-H(1)	0.93(4)	O(7)-S(1)-O(5)	110.45(12)
		O(7)-S(1)-O(4)	109.81(12)
O(1)-Cd(1)-O(6)#1	89.60(8)	S(1)-O(4)-Cd(1)	129.21(11)
O(1)-Cd(1)-O(5)#2	99.28(8)	C(1)-O(1)-Cd(1)	128.60(19)
O(1)-Cd(1)-O(3)	176.50(8)	C(1)-N(1)-C(3)	120.4(3)
O(1)-Cd(1)-O(4)	91.41(8)	C(1)-N(1)-C(2)	122.3(3)
O(1)-Cd(1)-O(2)	90.85(7)	C(3)-N(1)-C(2)	117.3(3)
O(3)-Cd(1)-O(2)	89.25(7)	N(1)-C(1)-H(1)	116(3)
O(4)-Cd(1)-O(3)	92.08(7)		

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 $x+1/2$, $-y-1/2$, $z+1/2$; #2 $-x+3/2$, $y+1/2$, $-z+3/2$

Tabla 4.10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de [Cd(SO₄)(H₂O)₂(DMF)]_n

La estructura cristalina del sulfato polimérico [Cd(SO₄)(H₂O)]_n está formada por unidades [Cd(SO₄)(H₂O)], en las que el ión cadmio tiene un entorno de coordinación octaédrico muy distorsionado. La esfera de coordinación está formada por cuatro oxígenos de cuatro grupos sulfatos diferentes y dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua (Figura 4.8, Tabla 4.11). Los grupos sulfato están coordinados a cuatro iones Cd(II) de modo monodentado, actuando como puente entre los centros metálicos. A su vez, las moléculas de agua también actúan como puente entre dos iones Cd(II) (Figura 4.9), generando una red tridimensional (Figura 4.10). Existe una red de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y dos de los oxígenos del grupo sulfato (Tabla 4.12, Figura 4.9).

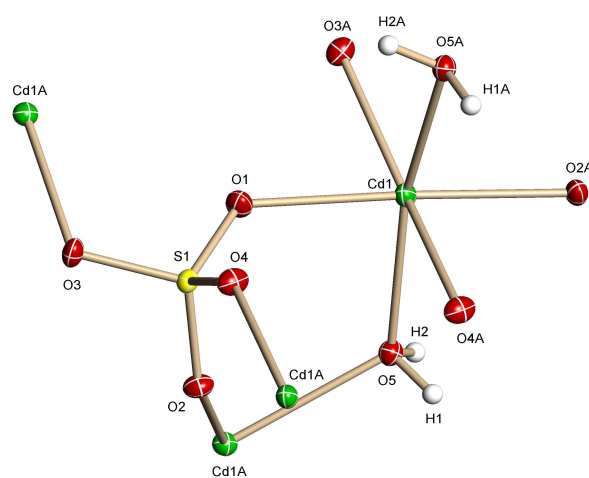


Figura 4.8. Estructura molecular de [Cd(SO₄)(H₂O)]_n con los elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

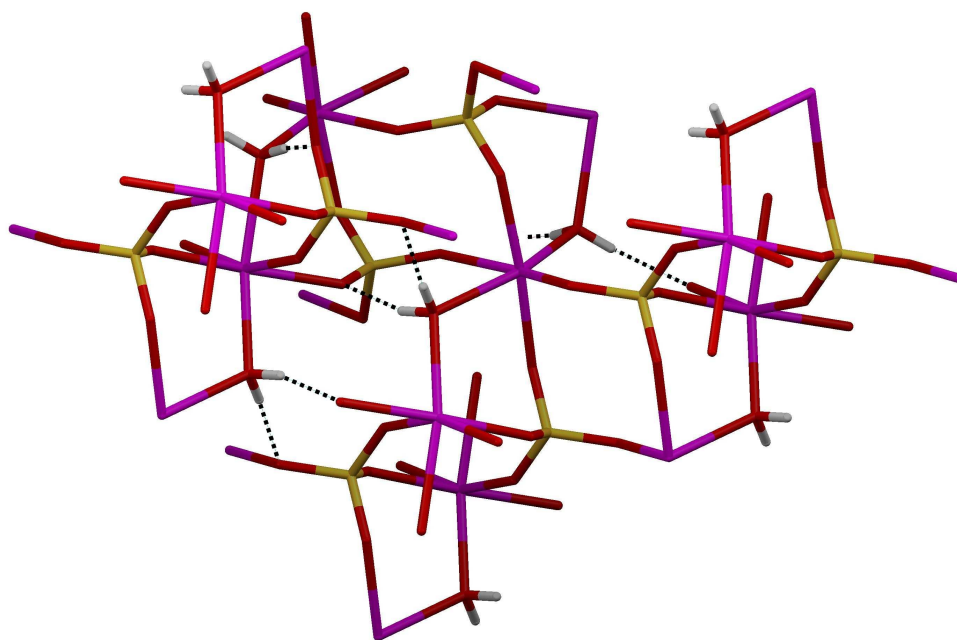


Figura 4.9. Estructura de [Cd(SO₄)(H₂O)]_n, incluyendo los enlaces de hidrógeno

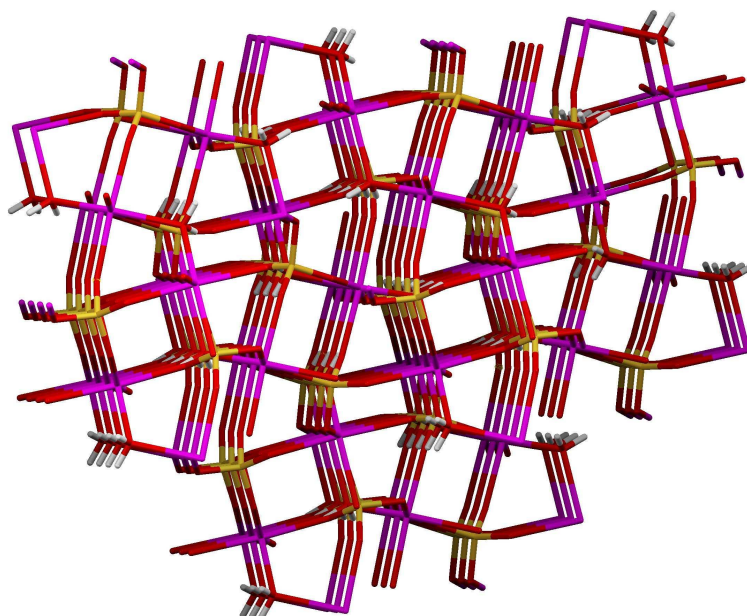


Figura 4.10. Red tridimensional del compuesto [Cd(SO₄)(H₂O)]_n

Cd(1)-O(1)	2.234(2)	O(1)-Cd(1)-O(5)	92.83(8)
Cd(1)-O(2)#1	2.235(2)	O(2)#1-Cd(1)-O(5)	87.36(8)
Cd(1)-O(3)#2	2.253(2)	O(3)#2-Cd(1)-O(5)	119.30(8)
Cd(1)-O(4)#3	2.308(2)	O(4)#3-Cd(1)-O(5)	77.72(8)
Cd(1)-O(5)	2.313(2)	O(1)-Cd(1)-O(5)#1	88.34(9)
Cd(1)-O(5)#1	2.387(2)	O(2)#1-Cd(1)-O(5)#1	89.83(8)
O(1)-S(1)	1.471(2)	O(3)#2-Cd(1)-O(5)#1	79.75(8)
O(2)-S(1)	1.482(2)	O(4)#3-Cd(1)-O(5)#1	83.25(8)
O(3)-S(1)	1.481(2)	O(5)-Cd(1)-O(5)#1	160.91(11)
O(4)-S(1)	1.456(2)	S(1)-O(1)-Cd(1)	131.08(14)
O(1)-Cd(1)-O(2)#1	174.93(8)	O(4)-S(1)-O(1)	112.40(14)
O(1)-Cd(1)-O(3)#2	82.31(8)	O(4)-S(1)-O(3)	109.58(14)
O(2)#1-Cd(1)-O(3)#2	102.02(8)	O(1)-S(1)-O(3)	106.48(14)
O(1)-Cd(1)-O(4)#3	89.12(9)	O(4)-S(1)-O(2)	108.96(13)
O(2)#1-Cd(1)-O(4)#3	85.96(9)	O(1)-S(1)-O(2)	109.86(15)
O(3)#2-Cd(1)-O(4)#3	161.14(9)	O(3)-S(1)-O(2)	109.51(14)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 $x+1/2$, $-y+1/2$, $z+1/2$;
#2 $-x+3/2$, $y+1/2$, $-z+1/2$; #3 $-x+2$, $-y$, $-z$

Tabla 4.11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de [Cd(SO₄)(H₂O)]_n

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(5)-H(2)...O(3)#6	0.827(19)	1.90(2)	2.727(3)	175(4)
O(5)-H(1)...O(2)#7	0.856(19)	1.84(2)	2.672(3)	164(4)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #6 x, y+1, z;
#7 -x+3/2, y+1/2, -z-1/2

Tabla 4.12. Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Cd(SO₄)(H₂O)]_n

4.3.2. Espectrometría de masas

La formación de los complejos y las estequiometrías propuestas se confirman mediante espectrometría de masas. Los espectros de todos los complejos muestran la presencia del ión [M(HB(MeTs)₂)]⁺. Además, en los complejos **5** y **6** también se observa el pico correspondiente a [M₂(B(MeTs)₂)₂+H]⁺, lo que sugiere la posible existencia de compuestos diméricos (Tabla 4.2). Las distribuciones isotópicas de los picos coinciden en todos los casos con las teóricas.

El espectro FAB⁺ del complejo [Hg(NO₃)₂(H₂B(MeTs)₂)] **3** (Figura 4.11) y el espectro FAB⁺ del complejo [Cd(B(MeTs)₂)₂] **5** (Figura 4.12) se muestran como ejemplo.

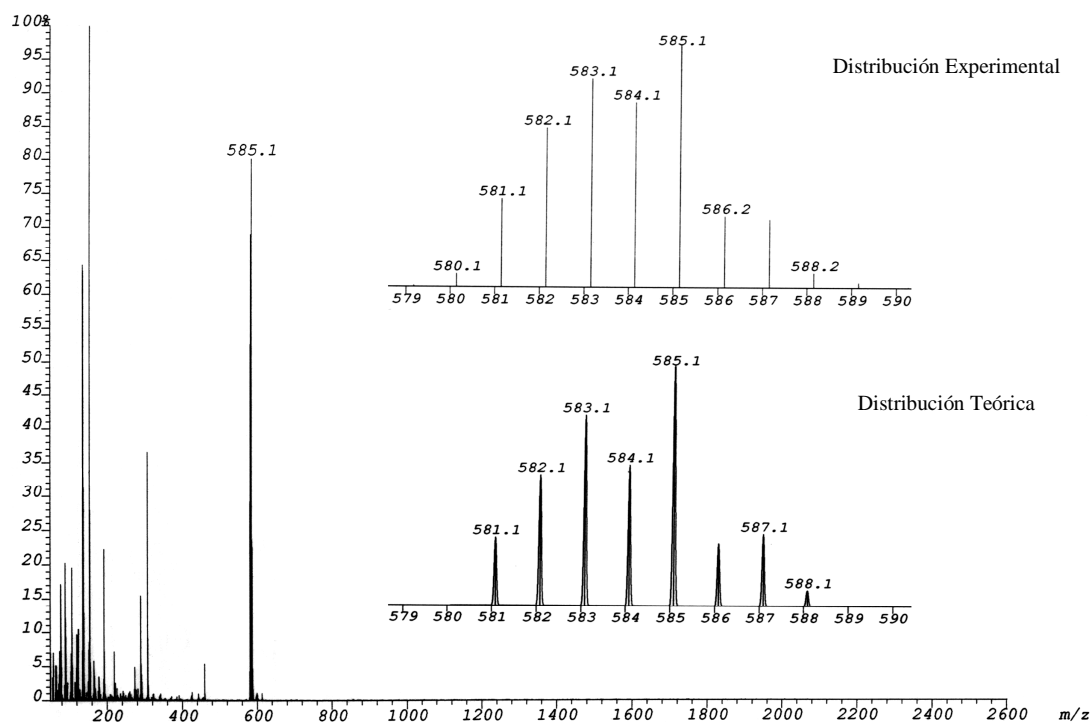


Figura 4.11. Espectro FAB⁺ de **3**

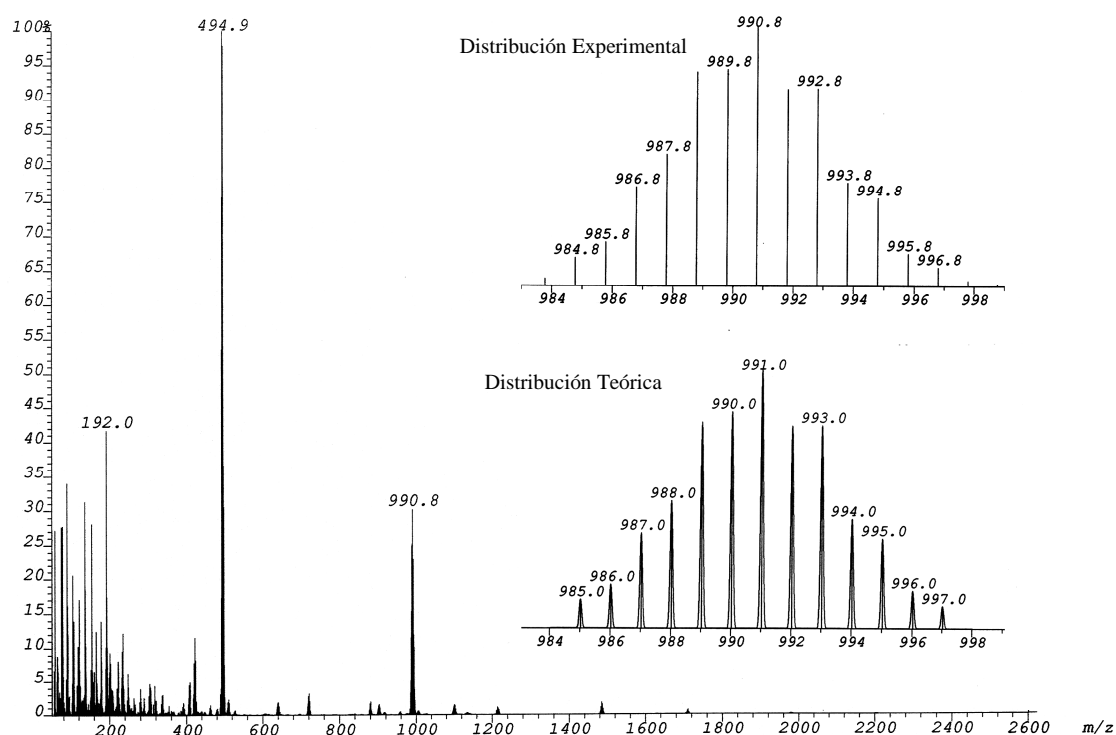


Figura 4.12. Espectro FAB⁺ de **5**

4.3.3. Espectroscopia infrarroja

En los espectros de todos los complejos, los desplazamientos de las bandas correspondientes a las $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{CS})$ con respecto al ligando libre (Tabla 4.3), sugieren que el ligando está coordinado al metal a través de los nitrógenos imínicos y los átomos de azufre, actuando al menos como quelato tetradentado. Los espectros de los complejos **1**, **2** y **3** muestran una banda intensa a 1384 cm^{-1} , que indica la presencia de al menos un grupo NO_3^- [10]. También se observan varias bandas en la región de $\nu(\text{NH})$, lo que está de acuerdo con el ligando actuando como molécula neutra (Figura 4.13). Por el contrario, los espectros de los complejos **4-6** muestran solo dos bandas en la región de $\nu(\text{NH})$ y la ausencia de las bandas correspondientes al grupo nitrato, indicando que el ligando está doblemente desprotonado (Figura 4.14).

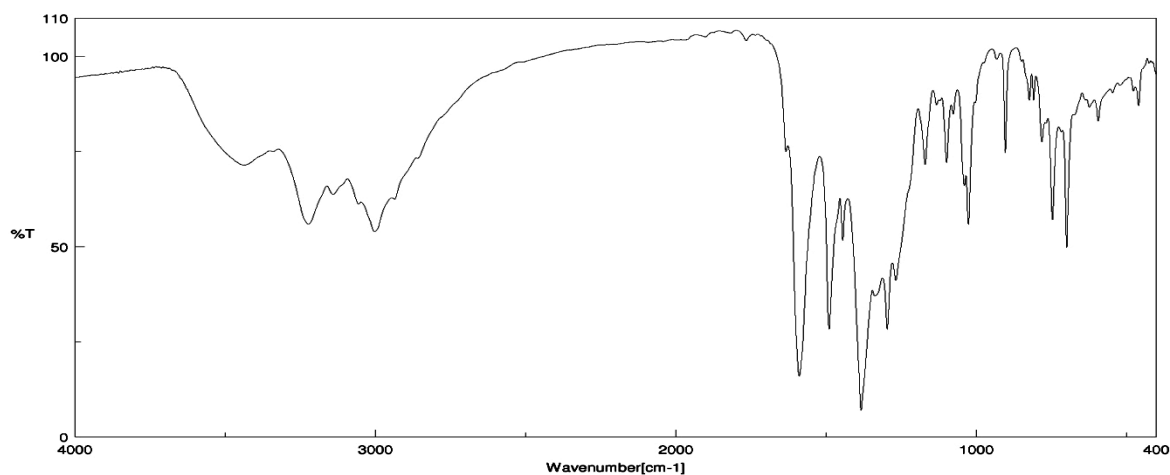


Figura 4.13. Espectro de IR de **1**

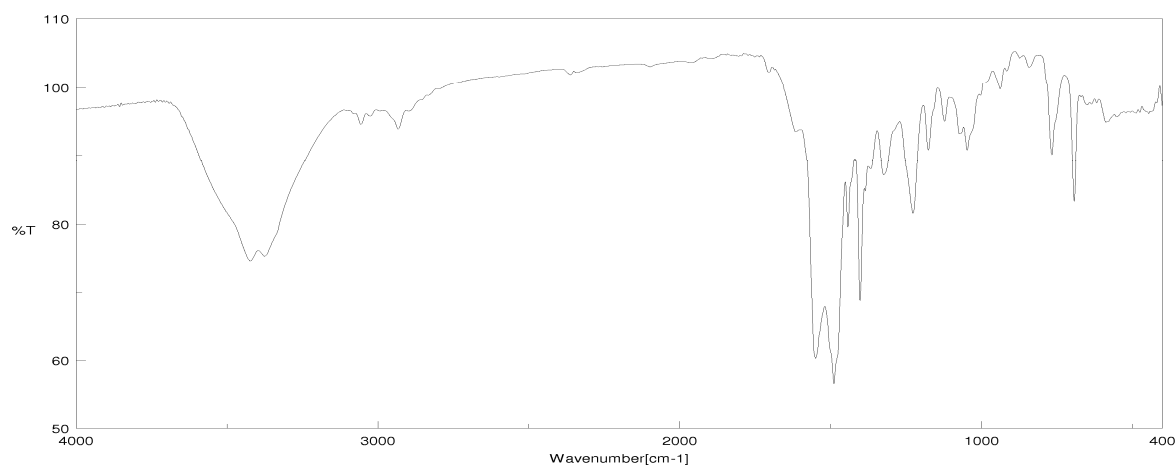


Figura 4.14. Espectro de IR de **6**

4.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón

De los complejos **3-6** no se pudieron obtener espectros bien resueltos en ningún disolvente, por lo que su asignación e interpretación no se ha podido llevar a cabo.

En cambio, sí se han podido obtener los espectros de los complejos **1** y **2** en dimetilsulfóxido, que como se observa en la Figura 4.15, son prácticamente iguales. Ambos muestran tres señales correspondientes a los hidrógenos ácidos de los grupos amino a 11.03, 9.85 y 9.50 ppm, tres cuartetos correspondientes a H_1 y H_6 en el rango de 8.96 a 8.60 ppm, varias señales de los hidrógenos aromáticos entre 7.95 y 7.14 ppm y dos señales correspondientes a H_7 y H_8 en torno a 3.05 y 2.98 ppm. Los datos de difracción de rayos-X del compuesto **2** confirman que es un compuesto dinuclear formado por dos unidades diferentes, en las que los dos $\text{Cd}(\text{II})$ tienen distintos entornos de coordinación, $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Teniendo en cuenta la similitud entre los dos espectros, junto con los demás datos

experimentales, se propone una estructura similar para el complejo **1**, en la que los dos iones Zn(II) tendrían índices de coordinación 6, formados por un ligando tetradentado y 2 nitratos monodentados o un nitrato monodentado y una molécula de agua.

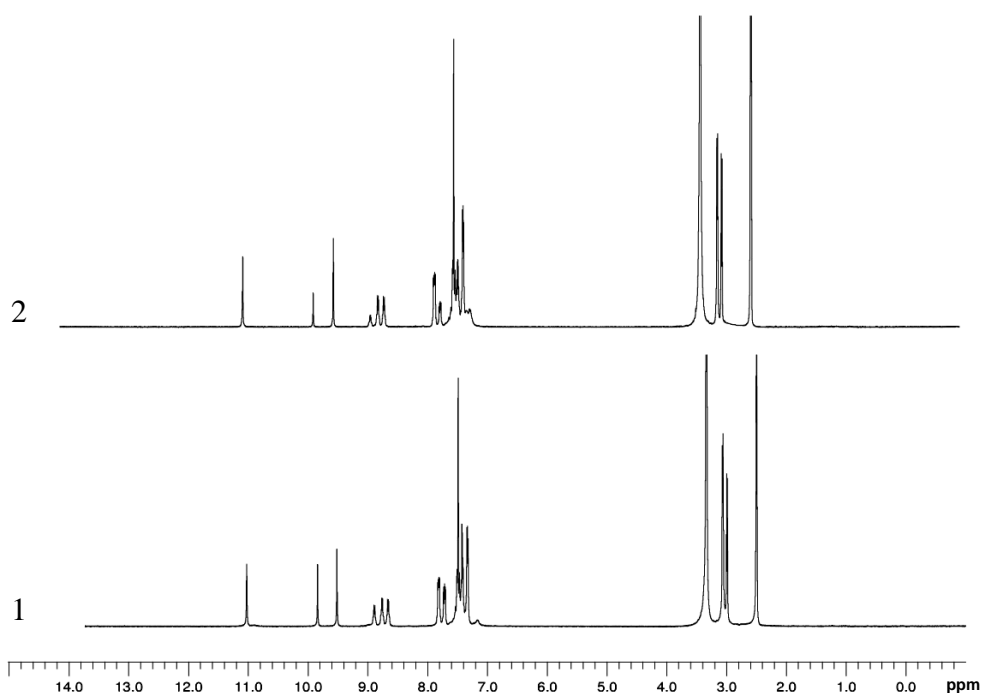


Figura 4.15. Espectros de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de los complejos **1** y **2**

4.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono

En los espectros de ¹³C RMN de los complejos, los desplazamientos observados en las señales de los grupos C=S y C=N con respecto al ligando libre, confirman la coordinación del ligando a través de los mismos (Tabla 4.4 y Figuras 4.16 y 4.17).

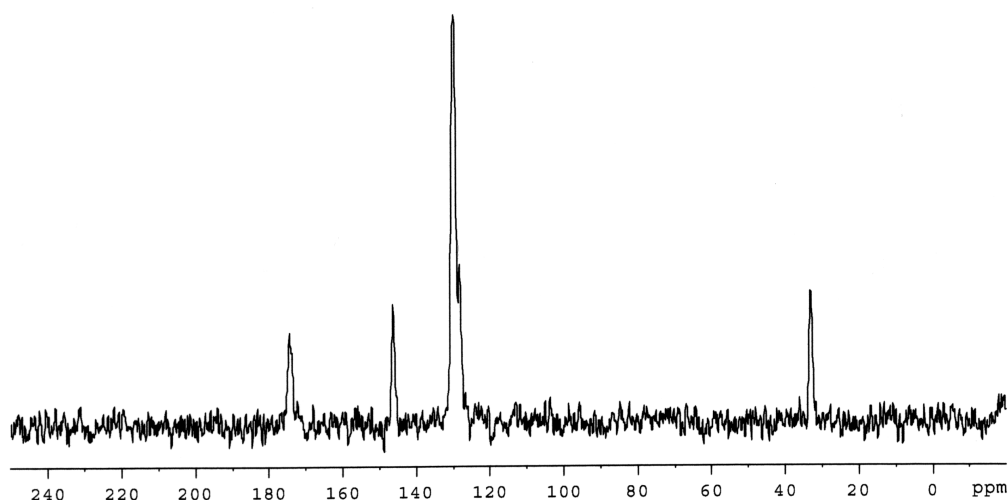


Figura 4.16. Espectro de ¹³C CP/MAS RMN de **3**

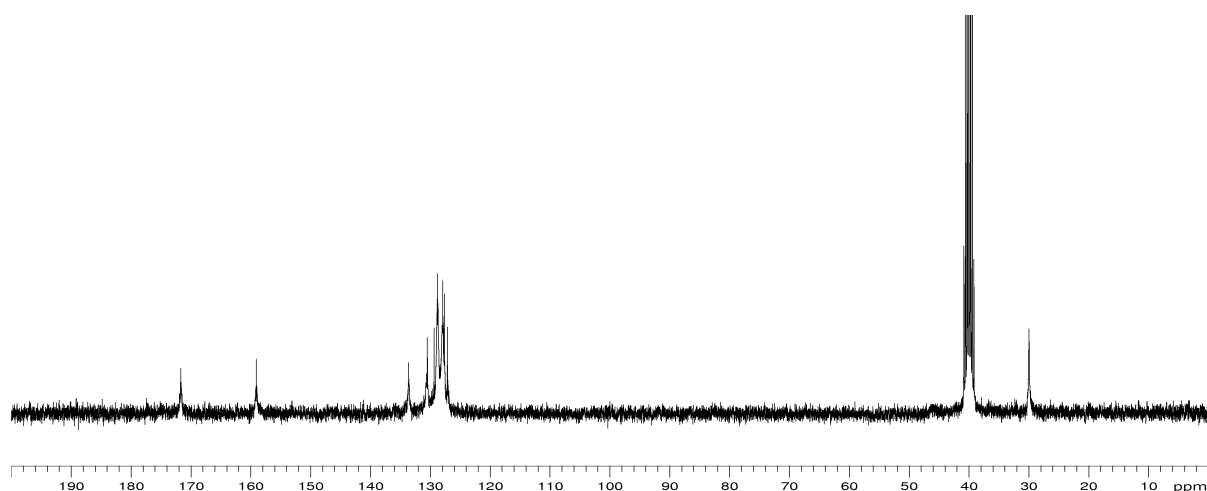


Figura 4.17. Espectro de ^{13}C RMN ($\text{DMSO-}d_6$) de **4**

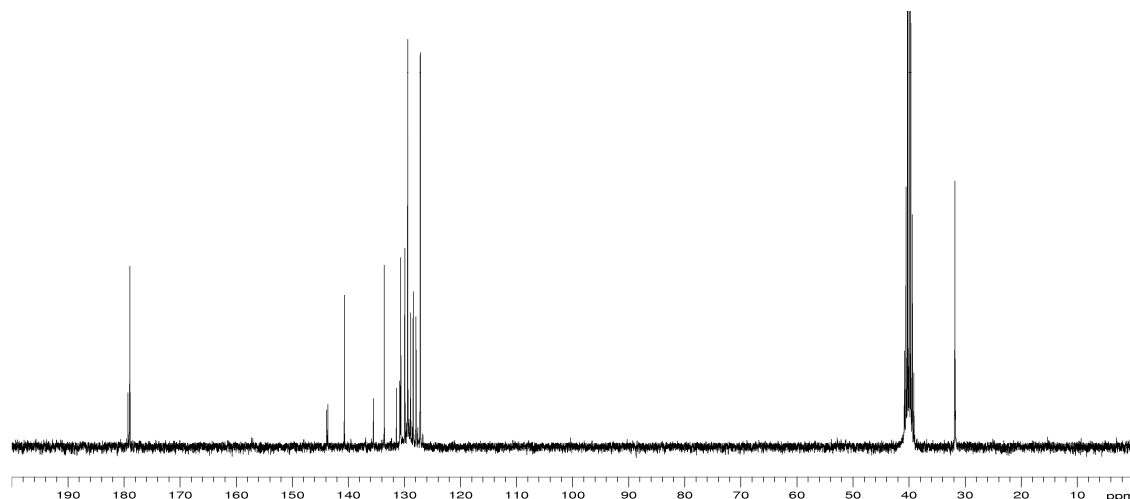


Figura 4.18. Espectro de ^{13}C RMN ($\text{DMSO-}d_6$) de **1**

El espectro de ^{13}C CP/MAS RMN del complejo **2** muestra varias señales correspondientes a los mismos grupos funcionales, lo que está de acuerdo con la estructura observada mediante difracción de rayos-X de monocristal. Lo mismo ocurre en el espectro de ^{13}C RMN ($\text{DMSO-}d_6$) del complejo **1** (Figura 4.18), sugiriendo una situación similar a la confirmada para el complejo **2**. Los espectros de ^{13}C CP/MAS RMN de **5** y **6** muestran varias señales correspondientes a los grupos CS, indicando que no son equivalentes, lo que sugiere que el ligando actúa como puente entre dos centros metálicos a través de uno de los azufres, situación que se ha observado en el complejo con cloruro de difenilplomo (IV) [11] y en el derivado de cadmio con benzil bis(tiosemicarbazona) [12].

4.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio

El ¹¹³Cd es un isótopo con espín ½ y una abundancia natural del 12.26%, lo que unido a que su desplazamiento químico es muy sensible a los cambios en los átomos unidos a él, al número de coordinación y a la geometría, hacen de la resonancia magnética nuclear de ¹¹³Cd una herramienta muy útil para elucidar la estructura de los complejos de cadmio. La sustitución de un átomo de azufre por un nitrógeno en la esfera de coordinación del cadmio provoca un desplazamiento de la señal a campo alto (mayor apantallamiento) [7,13-15]. El mismo efecto se observa cuando aumenta el número de coordinación [16,17]. El rango de desplazamientos químicos es de aproximadamente 1100 ppm [18,19].

El espectro de ¹¹³Cd CP/MAS RMN del complejo **2** muestra dos señales a 186.3 y 144.3 ppm, mientras que el complejo **5** sólo muestra una señal a 425.4 ppm (Figura 4.19). Estos datos indican la presencia de dos cadmios con distintos entornos en el complejo **2** y dos cadmios equivalentes en el complejo **5** (Tabla 4.5). Los valores de los desplazamientos químicos están de acuerdo con la presencia de cadmios hepta y octa-coordinados, con varios átomos de oxígenos en sus esferas de coordinación para el complejo **2**, mientras que para el complejo **5** sugiere un número de coordinación bastante más bajo y la presencia de más átomos de azufre [20,21]. El espectro de ¹¹³Cd RMN de **2** en metanol (Figura 4.20) muestra solo una señal a 167.3 ppm (-475.3 ppm *versus* Cd(Me)₂), que es prácticamente el promedio entre las señales en estado sólido, indicando la parcial sustitución de un grupo nitrato y/o la molécula de agua por moléculas de disolvente, obteniéndose la misma esfera de coordinación. El espectro de ¹¹³Cd RMN del complejo **5** en DCM (Figura 4.20) muestra la señal ligeramente desplazada a 410.4 ppm (-232.4 ppm *versus* Cd(Me)₂), lo que indica que la esfera de coordinación se mantiene en este disolvente. Este último complejo disuelto en DMSO caliente, muestra un desplazamiento de la señal a 220 ppm, lo que sugiere la ruptura de la estructura dinuclear y la coordinación del disolvente.

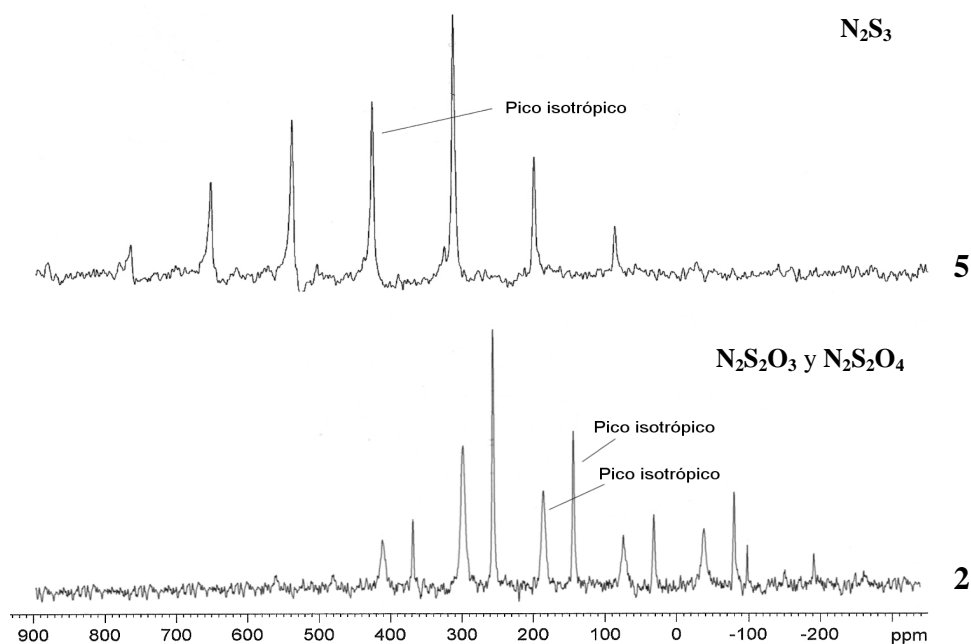


Figura 4.19. Espectros de ¹¹³Cd CP/MAS RMN de **2** y **5**

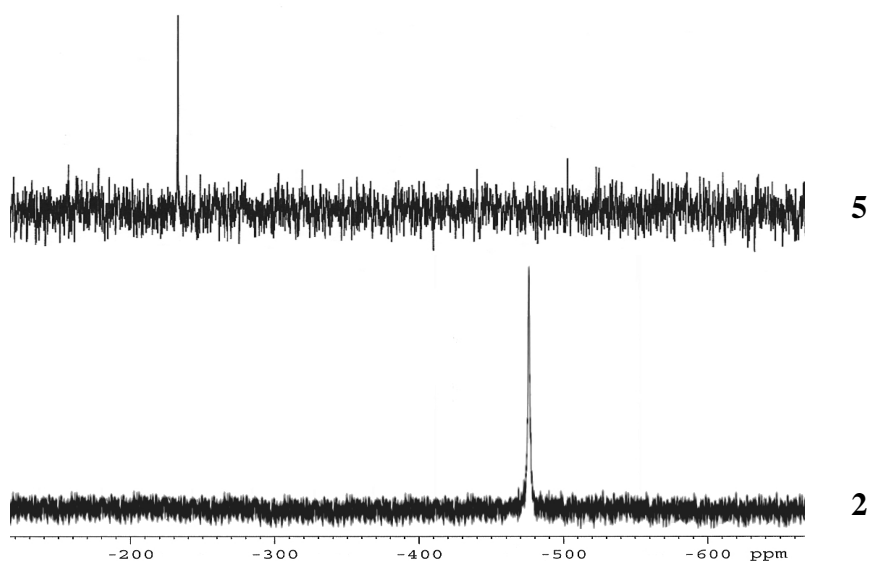


Figura 4.20. Espectros de ¹¹³Cd RMN de **2** (MeOD-*d*₄) y **5** (DCM + CDCl₃)

4.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio

La resonancia magnética nuclear de ¹⁹⁹Hg es una herramienta extraordinariamente útil para determinar el entorno del centro metálico, ya que el desplazamiento químico es muy sensible a la esfera de coordinación. De acuerdo con la bibliografía, una disminución en el número de coordinación tiende a dar un mayor desapantallamiento [22-29]. Así, en

complejos tetraédricos el desplazamiento químico está situado entre -800 y -900 ppm respecto al dimetilmercurio [23,24], mientras que en complejos pentacoordinados se produce un desplazamiento de la señal a valores más negativos [22].

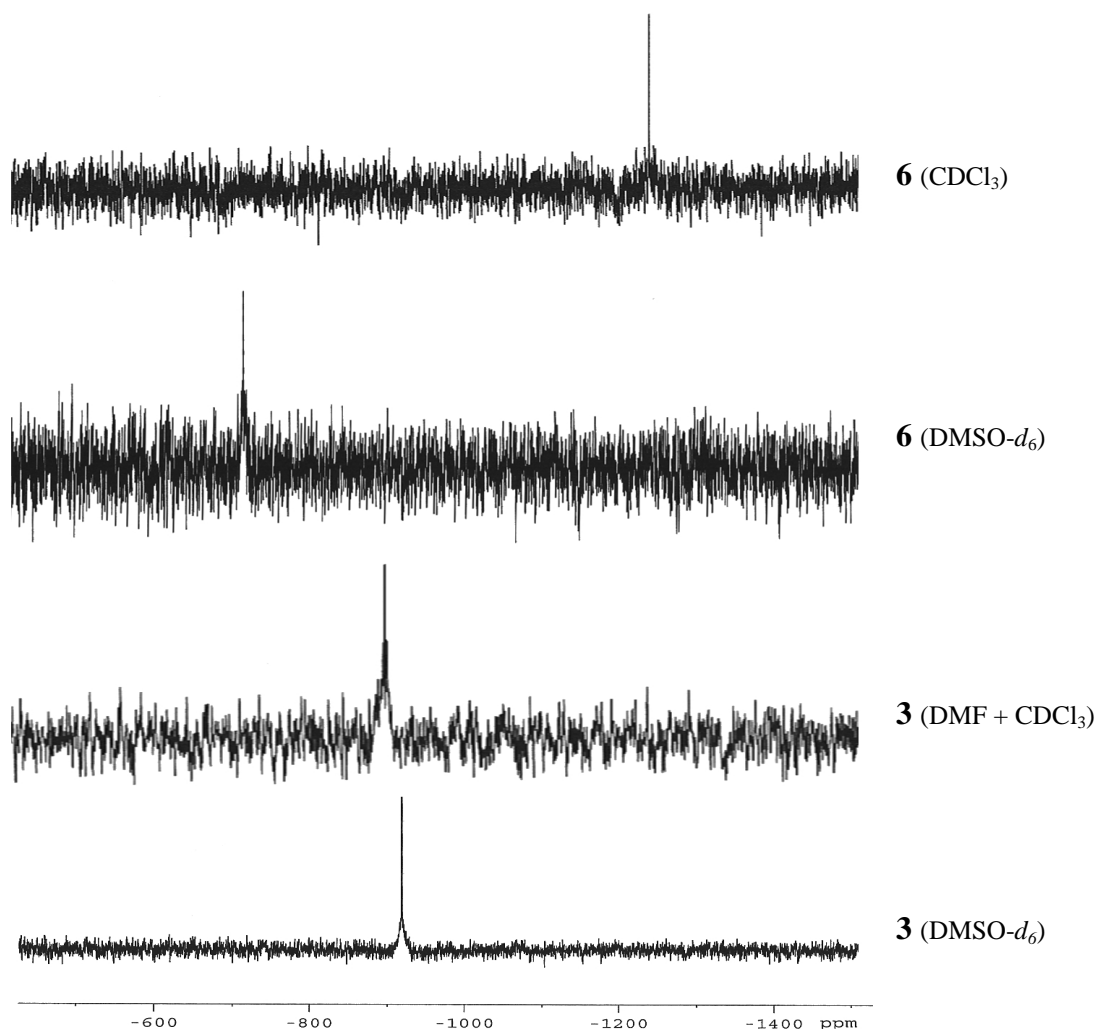


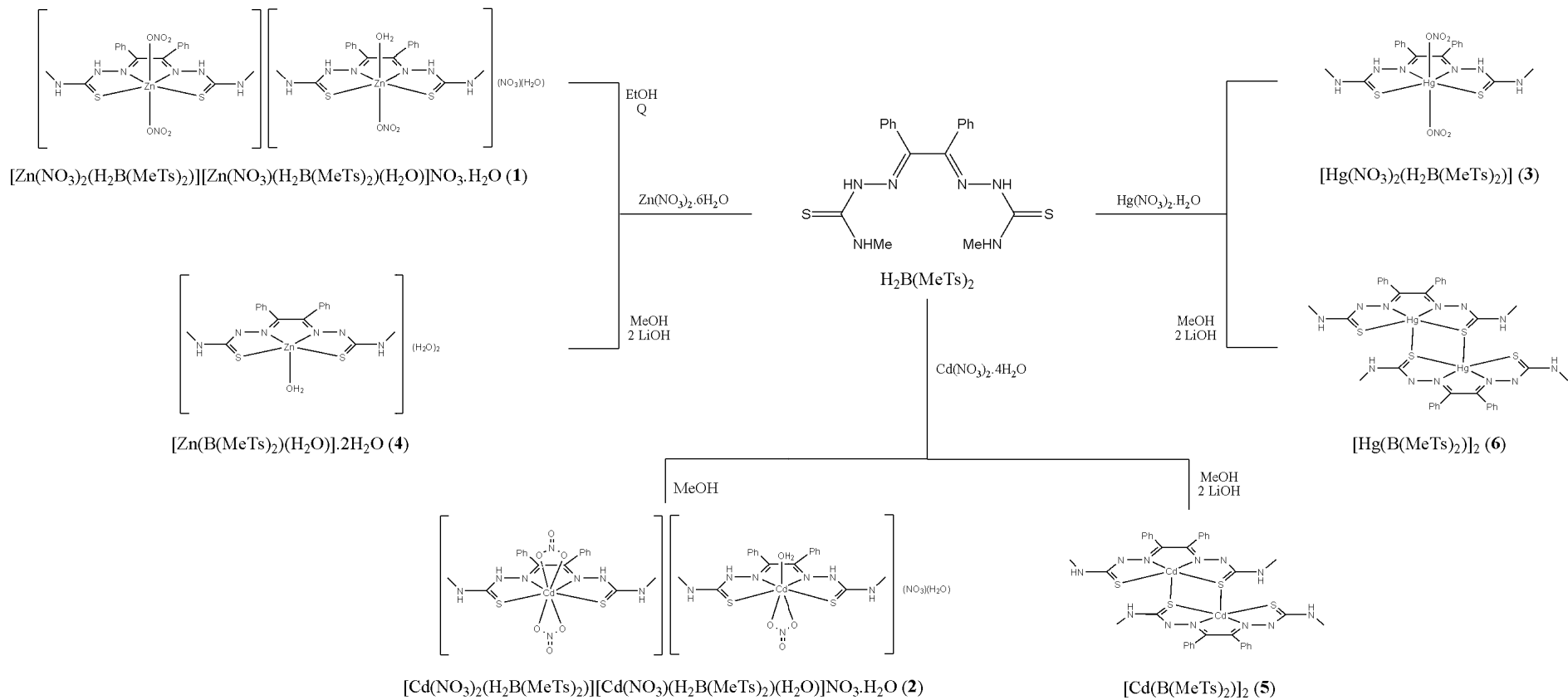
Figura 4.21. Espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de los complejos **3** (DMSO-*d*₆ y DMF + CDCl₃) y **6** (DMSO-*d*₆ y CDCl₃)

Debido a la baja solubilidad del complejo **3** en CDCl₃, se registró su espectro en DMSO-*d*₆ y DMF/CDCl₃ (Tabla 4.5, Figura 4.21). Los desplazamientos químicos de las señales, -917.8 ppm en DMSO-*d*₆ y -898.3 ppm en DMF/CDCl₃, están dentro del rango esperado para mercurio con índice de coordinación cuatro, lo que sugiere la ruptura de los enlaces Hg-O. Los espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de **6** en CDCl₃ y DMSO-*d*₆ muestran una señal a -1241.1 y -714.3 ppm, respectivamente (Tabla 4.5, Figura 4.21). El desplazamiento en CDCl₃ es similar a los observados en otros complejos tiosemicarbazonato con mercurio

penta-coordinado [22], y está de acuerdo con la estructura propuesta. Por el contrario, la señal en DMSO-*d*₆ está desplazada a campo bajo, sugiriendo la disminución del índice de coordinación.

En el Esquema 4.1 se reflejan las reacciones estudiadas y las estructuras propuestas para los nuevos complejos.

Esquema 4.1



5. H₂AMeTsQ and [H₃AMeTsQ]Cl complexes

5. 1. Synthesis

5.1.1. Complexes from H₂AMeTsQ

[Zn(NO₃)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 7. To a suspension of 52 mg (0.17 mmol) of H₂AMeTsQ in 8 mL of methanol, a solution of 50 mg (0.17 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 2 mL of methanol was added. The solution was stirred for 3 days at room temperature. Then, a half of the solvent was evaporated and the remaining solution was cooled at 4 °C for 24 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 72% (62 mg).

[Zn(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂·2H₂O 8. A solution of 73 mg (0.25 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 73 mg (0.23 mmol) of H₂AMeTsQ and 10 mg (0.24 mmol) of LiOH·H₂O in 10 mL of methanol. The solution was stirred under reflux for 4 h and a half of the solvent was evaporated. The pale orange solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 77% (87 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Zn(AMeTsQ)(H₂O)].CH₃OH 9. To a suspension of 70 mg (0.22 mmol) of H₂AMeTsQ and 19 mg (0.44 mmol) of LiOH·H₂O in 20 mL of methanol a solution of 66 mg (0.22 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 2 mL of the same solvent was added. The suspension was stirred for 24 h at room temperature. The orange-red solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 85% (80 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a dimethyl sulfoxide solution.

[Cd(NO₃)(H₂AMeTsQ)(H₂O)]NO₃·2H₂O 10. To a suspension of 100 mg (0.32 mmol) of H₂AMeTsQ in 30 mL of methanol, a solution of 100 mg (0.32 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added. The solution was stirred under reflux for 8 h. The yellow precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 75% (145 mg). Yellow crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Cd(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂·2H₂O 11. A solution of 69 mg (0.22 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 70 mg (0.22 mmol) of H₂AMeTsQ and 9 mg (0.22 mmol) of LiOH·H₂O in 20 mL of methanol. The suspension was stirred under reflux for 5 h. The scarce amount of solid formed was

separated by filtration and discarded, then the solvent was partially evaporated and cooled at 4 °C until a yellow solid precipitated, which was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 71% (84 mg). Yellow crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of mother liquor.

[Cd(AMeTsQ)]₂·H₂O 12. A solution of 71 mg (0.23 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 70 mg (0.22 mmol) of H₂AMeTsQ and 19 mg (0.44 mmol) of LiOH·H₂O in 20 mL of the same solvent. The suspension was stirred for 24 h at room temperature. The red precipitated formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 87% (85 mg).

[[Hg(HAMeTsQ)]NO₃·H₂O]_n 13. To a suspension of 75 mg (0.24 mmol) of H₂AMeTsQ in 20 mL of methanol, a suspension of 82 mg (0.24 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added. The mixture was stirred at room temperature for 3 days. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 78% (111 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a solution in dimethyl sulfoxide.

[Hg(NO₃)(HAMeTsQ)] 14. A suspension of 76 mg (0.22 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 70 mg (0.22 mmol) of H₂AMeTsQ and 9 mg (0.22 mmol) of LiOH·H₂O in 20 mL of methanol. The suspension was stirred at room temperature for 48 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 77% (98 mg).

[Hg(AMeTsQ)(H₂O)] 15. To a suspension of 71 mg (0.23 mmol) of H₂AMeTsQ and 20 mg (0.48 mmol) of LiOH·H₂O in 20 mL of methanol, a suspension of 79 mg (0.23 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The red solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 95% (116 mg).

5.1.2. Complexes from [H₃AMeTsQ]Cl

The reactions were carried out in the same conditions described for the complexes obtained from H₂AMeTs: metal to ligand ratio 1:1, in methanol as solvent and also in the absence or in the presence of 1, 2 or 3 equivalents of LiOH.

Complexes with Zn(NO₃)₂·6H₂O

[Zn(Cl)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 16. This complex was obtained without LiOH·H₂O. Yield: 86% (119 mg). Yellow crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

This complex was also obtained working in the presence of LiOH·H₂O in a 1:1 ligand:lithium hydroxide ratio.

[Zn(Cl)(HAMEtsQ)] 17. It was obtained in the presence of two moles of LiOH·H₂O. Yield: 81% (50 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a dimethyl sulfoxide solution.

When the reaction between zinc nitrate and [H₃AMeTsQ]Cl was carried out with a 1:3 ligand:LiOH ratio, complex **9** was obtained.

Complexes with Cd(NO₃)₂·4H₂O

Working without LiOH·H₂O, complex **10** was obtained.

[Cd(Cl)(H₂AMeTsQ)]NO₃·H₂O 18. This compound was obtained working in the presence of one mol of LiOH·H₂O. Yield: 79% (56 mg).

[Cd(Cl)(HAMEtsQ)] 19. This complex was formed in the presence of two moles of LiOH·H₂O. Yield: 88% (63 mg).

When the reaction was carried out in the presence of lithium hydroxide in a 1:3 ratio, complex **12** was formed.

Complexes with Hg(NO₃)₂·H₂O

[Hg(NO₃)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 20. The complex was obtained both in the absence or in the presence of one mol of LiOH·H₂O. Yield: 73% (65 mg).

When the reactions were carried out in the presence of two or three moles of lithium hydroxide, complex **15** was obtained.

5.2. Experimental data

5.2.1. Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)	Λ_M^*
[Zn(NO₃)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 7 ZnC ₁₅ H ₁₈ N ₈ SO ₆ (503.83)	35.51 (35.76)	3.45 (3.60)	22.14 (22.24)	6.26 (6.36)	yellow	210 decom.	90.0
[Zn(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂·2H₂O 8 Zn ₂ C ₃₂ H ₄₆ N ₁₄ S ₂ O ₁₀ (981.75)	39.30 (39.15)	4.85 (4.72)	20.05 (19.97)	6.67 (6.53)	orange -brown	237 decom.	179.7
[Zn(AMeTsQ)(H₂O)].CH₃OH 9 ZnC ₁₆ H ₂₂ N ₆ SO ₂ (427.86)	44.85 (44.91)	5.10 (5.18)	19.60 (19.64)	7.45 (7.49)	red- orange	130 decom.	1.4
[Cd(NO₃)(H₂AMeTsQ)(H₂O)]NO₃·2H₂O 10 CdC ₁₅ H ₂₄ N ₈ SO ₉ (604.88)	30.02 (29.78)	3.88 (4.00)	18.62 (18.53)	5.46 (5.30)	yellow	247 decom.	69.5
[Cd(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂·2H₂O 11 Cd ₂ C ₃₂ H ₄₆ N ₁₄ S ₂ O ₁₀ (1075.75)	35.69 (35.73)	4.23 (4.31)	18.14 (18.23)	5.85 (5.96)	yellow	262 decom.	185.5
[Cd(AMeTsQ)]₂·H₂O 12 Cd ₂ C ₃₀ H ₃₄ N ₁₂ S ₂ O (867.62)	40.94 (40.68)	4.16 (4.10)	19.15 (18.98)	7.36 (7.24)	red	150 decom.	2.7
[[Hg(HAMeTsQ)]NO₃·H₂O]_n 13 HgC ₁₅ H ₁₉ N ₇ SO ₄ (594.01)	-	-	-	-	yellow	135 decom.	68.4
[Hg(NO₃)(HAMeTsQ)] 14 HgC ₁₅ H ₁₇ N ₇ SO ₃ (576.00)	-	-	-	-	orange	174 decom.	47.0
[Hg(AMeTsQ)(H₂O)] 15 HgC ₁₅ H ₁₈ N ₆ SO (531.00)	-	-	-	-	red	180 decom.	2.8
[Zn(Cl)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 16 ZnC ₁₅ H ₁₈ N ₇ SO ₃ Cl (477.28)	37.54 (37.75)	3.76 (3.80)	20.45 (20.54)	6.70 (6.72)	yellow	244 decom.	72.5
[Zn(Cl)(HAMeTsQ)] 17 ZnC ₁₅ H ₁₇ N ₆ SCl (414.26)	43.39 (43.49)	3.98 (4.14)	20.15 (20.29)	7.70 (7.74)	yellow- orange	318 decom.	5.4
[Cd(Cl)(H₂AMeTsQ)]NO₃·H₂O 18 CdC ₁₅ H ₂₀ N ₇ SO ₄ Cl (542.29)	33.06 (33.22)	3.36 (3.72)	18.57 (18.08)	5.78 (5.91)	yellow	258 decom.	69.3
[Cd(Cl)(HAMeTsQ)] 19 CdC ₁₅ H ₁₇ N ₆ SCl (461.26)	38.74 (39.02)	3.62 (3.68)	18.10 (18.21)	6.93 (6.93)	yellow- brown	288 decom.	6.5
[Hg(NO₃)(H₂AMeTsQ)]NO₃ 20 HgC ₁₅ H ₁₈ N ₈ SO ₆ (639.01)	-	-	-	-	yellow	202 decom.	67.0

Theoretical data in parentheses. *Ω⁻¹cm²ml⁻¹

Table 5.1. Elemental analysis and physical properties of the complexes

5.2.2. Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
[Zn(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 7	ESI ⁺	377.1	[Zn(HAMeTsQ)] ⁺
[Zn(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 8	ESI ⁺	377.1	[Zn(HAMeTsQ)] ⁺
[Zn(AMeTsQ)(H ₂ O)]·CH ₃ OH 9	ESI ⁺	377.1	[Zn(HAMeTsQ)] ⁺
[Cd(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O 10	ESI ⁺	427.0	[Cd(HAMeTsQ)] ⁺
[Cd(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 11	FAB ⁺	427.1 (70%)	[Cd(HAMeTsQ)] ⁺
		851.0 (7%)	[Cd ₂ (AMeTsQ) ₂ +H] ⁺
[Cd(AMeTsQ)] ₂ ·H ₂ O 12	ESI ⁺	427.1	[Cd(HAMeTsQ)] ⁺
[[Hg(HAMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O] _n 13	FAB ⁺	515.1 (15%)	[Hg(HAMeTsQ)] ⁺
[Hg(NO ₃)(HAMeTsQ)] 14	ESI ⁺	515.1	[Hg(HAMeTsQ)] ⁺
[Hg(AMeTsQ)(H ₂ O)] 15	ESI ⁺	515.1	[Hg(HAMeTsQ)] ⁺
[Zn(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 16	ESI ⁺	377.1	[Zn(HAMeTsQ)] ⁺
[Zn(Cl)(HAMeTsQ)] 17	ESI ⁺	377.1	[Zn(HAMeTsQ)] ⁺
[Cd(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O 18	ESI ⁺	427.0	[Cd(HAMeTsQ)] ⁺
[Cd(Cl)(HAMeTsQ)] 19	ESI ⁺	427.0	[Cd(HAMeTsQ)] ⁺
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 20	ESI ⁺	515.1	[Hg(HAMeTsQ)] ⁺

Table 5.2. Peaks observed in the mass spectra of the complexes

5.2.3. Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \text{Thioamide II} + \delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NO})$	Thioamide IV
H ₂ AMeTsQ	3495(m), 3343(m), 3309(s), 3229(s)	1619(m), 1606(s), 1575(m), 1551(s)	-	866(w)
[H ₃ AMeTsQ]Cl	3377(w), 3302(m), 3279(m), 3225(m)	1652(vs), 1614(w), 1546(s)	-	859(w)
[Zn(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 7	3226(m)	1656(m), 1608(s), 1594(s), 1538(m)	1385(s)	833(w)
[Zn(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 8	3435(s), 3329(sh), 3293(s), 3233(m), 3209(m)	1617(s), 1611(s), 1587(w), 1538(s), 1517(s)	1385(vs)	826(w)
[Zn(AMeTsQ)(H ₂ O)]·CH ₃ OH 9	3433(m), 3351(s)	1614(s), 1604(s), 1540(s), 1519(s)	-	837(w)
[Cd(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O 10	3433(m), 3234(m), 3125(w)	1646(s), 1621(m), 1577(s), 1505 (m)	1384(s)	839(w)
[Cd(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 11	3433(m), 3276(s), 3229(s)	1638(w), 1615(s), 1608(s), 1588(w), 1540(s)	1385(s)	831(w)
[Cd(AMeTsQ)] ₂ ·H ₂ O 12	3430(s), 3322(s), 3203(m)	1617(s), 1546(s), 1529(s)	-	822(w)
[Hg(HAMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O _n 13	3434(m), 3222(m), 3191(m), 3146(m)	1648(m), 1617(s), 1606(s), 1540(m)	1385(s)	835(w)
[Hg(NO ₃)(HAMeTsQ)] 14	3352(m)	1616(m), 1544(m), 1536(m)	1385(s)	827(w)
[Hg(AMeTsQ)(H ₂ O)] 15	3428(m), 3332(s)	1617(s), 1548(s), 1532(s)	-	811(w)
[Zn(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 16	3233(m)	1646(s), 1621(w), 1577(s), 1515(s)	1384(s)	838(w)
[Zn(Cl)(HAMeTsQ)] 17	3305(s), 3197(m)	1617(s), 1609(s), 1582(w), 1555(m), 1531(s)	-	826(w)
[Cd(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O 18	3188(m), 3157(m)	1647(m), 1615(s), 1604(s), 1583(s), 1528(s)	1386(s)	835(w)
[Cd(Cl)(HAMeTsQ)] 19	3448(m), 3320(s), 3195(m), 3153(w)	1617(s), 1608(s), 1581(m), 1531(s)	-	828(w)
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 20	3353(s), 3295(s), 3194(m), 3104(w)	1650(s), 1617(m), 1532(w)	1385(s)	828(w)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 5.3. The most characteristic infrared bands (cm⁻¹) of H₂AMeTsQ, [H₃AMeTsQ]Cl and their complexes

5.2.4. ¹H NMR spectroscopy

Compound	H ₃	H ₂	H ₆	H ₁	H ₉	H ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₀	H ₁₅	H ₁₃ , H ₁₄	CH ₃ OH
H ₂ AMeTsQ	10.33 1H, s	10.14 1H, s	8.20 1H, d ³ J = 8.8	8.31 1H, q ³ J = 4.6	7.80 1H, d ³ J = 7.9	7.70-7.55 3H, m			7.31 1H, t ³ J = 7.3	3.04 3H, d ³ J = 4.6	2.26 6H, s	
7	12.19 1H, s	10.26 1H, s	8.51-8.26 2H, m		8.00-7.81 2H, m		7.71 1H, t ³ J = 7.1	7.58 1H, d ³ J = 9.2	7.44 1H, t ³ J = 7.3	3.04 3H, d ³ J = 4.5	2.33 3H, s 2.32 3H, s	
8	12.18 1H, s	-	8.39 1H, d ³ J = 9.0	7.77 1H, m	7.94 1H, d ³ J = 7.8	7.26 1H, d ³ J = 9.0	7.77 1H, m	7.63 1H, d ³ J = 8.4	7.47 1H, t ³ J = 7.3	2.94 3H, s	2.38 3H, s 2.30 3H, s	4.08 1H, q (OH) ³ J = 4.2 3.16 3H, d (CH ₃) ³ J = 4.2
9	-	-	7.62 1H, d ³ J = 9.1	7.15 1H, d ³ J = 4.1	7.48 1H, d ³ J = 7.7	6.73 1H, d ³ J = 9.1	7.35 1H, t ³ J = 7.6	7.21 1H, d ³ J = 8.2	6.99 1H, t ³ J = 7.4	2.88 3H, d ³ J = 4.6	2.22 3H, s 2.20 3H, s	4.09 1H, q (OH) ³ J = 5.2 3.16 3H, d (CH ₃) ³ J = 5.2
10	11.59 1H, br s	10.33 1H, s	8.60-8.33 2H, m		8.08-7.88 2H, m		7.78 1H, t ³ J = 7.5	7.57 1H, d ³ J = 9.2	7.50 1H, t ³ J = 7.3	3.05 3H, d ³ J = 4.5	2.37 3H, s 2.35 3H, s	
11	11.54 1H, s	-	8.34 1H, d ³ J = 9.0	7.54- 7.43 1H, m	7.91 1H, d ³ J = 7.6	7.29 1H, d ³ J = 9.0	7.79 1H, ddd ⁴ J = 1.3 ³ J = 7.2 ³ J = 8.3	7.54-7.43 2H, m		2.90 3H, d ³ J = 2.7	2.36 3H, s 2.32 3H, s	4.08 1H, q (OH) ³ J = 5.2 3.16 3H, d (CH ₃) ³ J = 5.2
12	-	-	7.69 1H, d ³ J = 9.1	7.12- 6.95 1H, m	7.52 1H, d ³ J = 7.3	6.79 1H, d ³ J = 9.1	7.43 1H, ddd ⁴ J = 1.2 ³ J = 7.1 ³ J = 8.5	7.12-6.95 2H, m		2.85 3H, d ³ J = 4.7	2.24 3H, s 2.23 3H, s	
13	12.12 1H, s	-	8.46 1H, d ³ J = 8.4	8.10-7.95 2H, m		7.43 1H, d ³ J = 8.9	7.93-7.45 2H, m		7.54 1H, t ³ J = 6.9	2.95 3H, s	2.38 3H, s 2.31 3H, s	
14	12.06 1H, s	-	8.43 1H, d ³ J = 9.0	7.91 1H, q ³ J = 4.5	7.98 1H, d ³ J = 7.8	7.42 1H, d ³ J = 8.9	7.88-7.73 2H, m		7.52 1H, t ³ J = 7.4	2.93 3H, d ³ J = 4.5	2.37 3H, s 2.31 3H, s	
15	-	-	7.59 1H, d ³ J = 10.5	7.45- 7.33 1H, m	7.51 1H, d ³ J = 6.7	6.75 1H, d ³ J = 9.8	7.45- 7.33 1H, m	7.26 1H, d ³ J = 9.5	7.03 1H, t ³ J = 6.5	2.88 3H, d ³ J = 4.4	2.24 3H, s 2.20 3H, s	

Table 5.4. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ¹H NMR spectra of H₂AMeTsQ and its complexes in DMSO-*d*₆

Compound	H _{6a}	H ₃	H ₂	H ₆	H ₁	H ₉	H ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₀	H ₁₅	H ₁₃ , H ₁₄
[H ₃ AMeTsQ]Cl	13.03 0.3H, br s	12.28 0.8H, br s	10.41 1H, s	8.55 1H, d ³ J = 9.4	8.51 1H, q ³ J = 4.4	8.01 1H, d ³ J = 7.7	8.11 1H, br s	7.85 1H, t ³ J = 7.4	7.77 1H, d ³ J = 9.4	7.57 1H, t ³ J = 7.5	3.05 3H, d ³ J = 4.5	2.45 3H, s 2.39 3H, s
16	-	11.87 0.5H, br s	10.40 1H, s	8.52 2H, m		8.01 1H, d ³ J = 7.7	8.11 1H, d ³ J = 8.3	7.85 1H, t ³ J = 7.7	7.58 2H, m		3.05 3H, d ³ J = 4.5	2.41 3H, s 2.39 3H, s
17	-	12.11 1H, br s	-	8.28 1H, d ³ J = 9.0	7.53 1H, br s	7.86 1H, d ³ J = 7.9	7.20 1H, d ³ J = 9.0	7.74-7.64 2H, m		7.40 1H, t ³ J = 8.0	2.92 3H, d ³ J = 3.5	2.35 3H, s 2.26 3H, s
18	-	10.39 1H, s	10.16 1H, s	8.21 1H, d ³ J = 8.7	8.33 1H, q ³ J = 4.1	7.81 1H, d ³ J = 7.9	7.74-7.53 3H, m			7.33 1H, t ³ J = 7.4	3.03 3H, d ³ J = 4.5	2.27 6H, s
19	-	11.67 1H, br s	-	8.26 1H, d ³ J = 9.0	7.49- 7.36 1H, m	7.87 1H, d ³ J = 7.7	7.25 1H, d ³ J = 9.0	7.72 1H, t ³ J = 7.5	7.49-7.36 2H, m		2.89 3H, d ³ J = 4.4	2.35 3H, s 2.29 3H, s
20	-	11.99 1H, s	10.68 1H, s	8.48 1H, s	8.88 1H, s	7.98 1H, d ³ J = 7.8	8.04 1H, s	7.82 1H, t ³ J = 7.2	7.65-7.36 2H, m		3.02 3H, d ³ J = 4.5	2.39 6H, s

Table 5.5. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) observed in the ¹H NMR spectra of [H₃AMeTsQ]Cl and its complexes in DMSO-*d*₆

5.2.5. ¹³C NMR spectroscopy

Compound	C=S	C=N	C ₄	C ₈	C ₆	C ₁₁	C ₉	C ₁₂	C ₁₀	C ₇	C ₅	C ₁₅	C ₁₃ , C ₁₄
H ₂ AMeTsQ ^a	178.9	149.1, 147.4	156.4	145.5	138.6	130.3	128.4	126.3	125.0	123.5	110.3	31.7	12.0, 11.5
7 ^a	179.0	148.1, 146.0	153.2	143.9	142.0	132.2	129.4	128.9	125.3	123.4	112.7	31.7	14.4, 12.1
8 ^a	176.0	145.9	153.7	144.1	141.7	132.1	129.3	125.2	125.1	123.3	113.1	29.9	14.3, 14.0
9 ^a	175.1	146.9, 146.6	163.9	141.6	136.7	129.9	128.1	124.0	121.2	121.1	120.7	29.9	14.0, 13.0
10 ^a	179.1	150.7, 147.4	157.1	144.1	137.0	133.2	129.3	126.4	123.3	119.7	112.9	31.8	13.2, 12.4
10 ^b	173.6	151.6, 148.6	155.0	143.1	136.1	132.2	128.6	125.4	122.4		112.7	32.8	12.5, 10.4
11 ^a	175.0	145.8	152.5	143.7	140.6	131.8	129.0	125.8	125.1	125.0	113.3	30.0	15.0, 14.8
12 ^a	173.8	147.5, 146.4	161.5	142.5	136.3	130.0	128.0	124.2	123.2	121.3	121.0	29.9	14.8, 13.8
12 ^b	172.7	153.2, 147.2	162.6	141.3	138.0	131.7	129.6	125.7	123.7	119.7	112.3	29.1, 27.3	17.9, 12.8
13 ^a	167.7	146.2, 144.8	151.8	142.6	141.9	132.6	129.4	125.8	125.4	125.0	114.1	29.9	14.0, 13.0
13 ^b	173.4	145.7	151.2	143.2		135.4	129.1	127.4	124.7	123.1	114.5	34.3, 31.9	13.0, 10.4
14 ^a	168.1	146.2	151.9	142.9	141.6	132.4	129.3	125.6	125.4	125.0	114.1	29.7	15.1, 14.9
15 ^a	160.9	145.8	148.8	144.8	135.9	130.2	128.2	124.2	123.4	121.9	121.4	29.8	14.9, 14.1

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 5.6. Chemical shifts (ppm) of the ¹³C NMR spectra of H₂AMeTsQ and its complexes

Compound	C=S	C=N	C ₄	C ₈	C ₆	C ₁₁	C ₉	C ₁₂	C ₁₀	C ₇	C ₅	C ₁₅	C ₁₃ , C ₁₄
[H ₃ AMeTsQ]Cl ^b	178.2	152.8		143.0	136.0	133.9	132.0	126.8	122.8	117.3	109.7	33.0	12.9
16 ^a	179.1	150.7, 147.3	157.3	144.1	136.9	133.2	129.4	126.4	123.3	119.6	112.9	31.8	13.2, 12.4
17 ^b	174.8	144.8	153.0	141.1		130.5	128.7	126.6	124.7		111.2	28.2	15.5
18 ^a	178.6	149.1, 147.9	155.1	145.3	139.6	130.9	128.6	124.6	124.1	113.2	111.1	31.7	12.2, 11.9
19 ^b	172.5	147.2	153.5	144.4	140.6	131.4	129.0	125.9			111.7	28.8	16.5
20 ^b	170.4	148.7, 145.3	152.4	141.1		135.0	129.7	126.6	122.2	119.8	112.6	29.2	17.5, 15.5,

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 5.7. Chemical shifts (ppm) of the ¹³C NMR spectra of [H₃AMeTsQ]Cl and its complexes

5.2.6. ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR spectroscopy

Compound	¹¹³ Cd	¹⁹⁹ Hg
[Cd(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O ^a 10	122.2	
[Cd(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O ^a 11	249.7	
[Cd(AMeTsQ)] ₂ ·H ₂ O ^a 12	307.2	
[Cd(AMeTsQ)] ₂ ·H ₂ O ^b 12	441.5	
[Cd(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O ^b 18	418.1	
[Cd(Cl)(HAMeTsQ)] ^b 19	439.7	
[[Hg(HAMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O] _n ^a 13		-1133.8
[Hg(NO ₃)(HAMeTsQ)] ^a 14		-1111.2
[Hg(AMeTsQ)(H ₂ O)] ^a 15		-1042.3
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ ^c 20		-1124.1

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS; ^c: DMF + DMSO-*d*₆

Table 5.8. Signals (ppm) observed in the ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR spectra of cadmium and mercury complexes

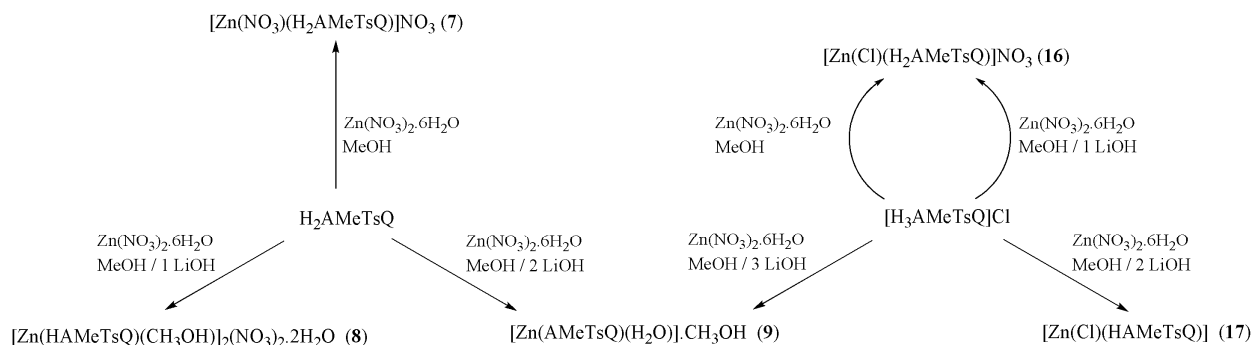
5.3. Discusión de resultados

Las reacciones se han llevado a cabo utilizando como ligando la molécula neutra diacetil-2-(4-metil-3-tiosemicarbazona)-3-(2-hidrazonaquinolina) H₂AMeTsQ o el correspondiente cloruro de diacetil-2-(4-metil-3-tiosemicarbazona)-3-(2-hidrazonaquinolinio) [H₃AMeTsQ]Cl. Con ambos ligandos se han ensayado las reacciones en ausencia o en presencia de 1 ó 2 equivalentes de LiOH.H₂O, y con el cloruro de quinolinio también con 3.

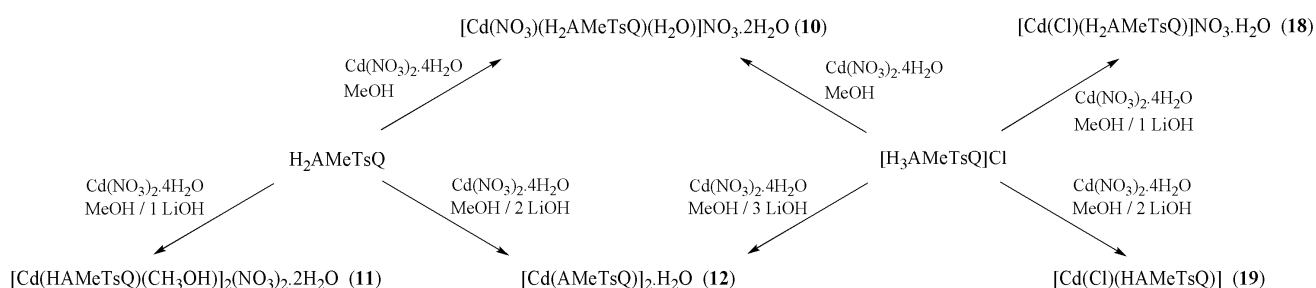
Todos los complejos obtenidos muestran una relación metal:ligando 1:1 (Tabla 5.1), aunque su composición y estructura dependen del ligando y de las condiciones de trabajo en las que se ha realizado la síntesis:

- a) Todas las síntesis realizadas sin hidróxido de litio conducen a la formación de complejos que contienen dos grupos nitrato y por tanto el ligando neutro (**7**, **10** y **20**), excepto en el complejo obtenido a partir de la reacción de [H₃AMeTsQ]Cl con nitrato de zinc (**16**), en la que los datos de análisis sugieren la sustitución de un nitrato por un cloruro, y en el polímero de mercurio (**13**), en el que el ligando actúa como monoanión.
- b) La adición de hidróxido de litio en diferentes proporciones permite, en la mayoría de los casos, controlar el grado de desprotonación del ligando. Así, se obtienen complejos con un grupo nitrato y el ligando monodesprotonado (**8**, **11** y **14**) o sin nitratos, por lo que el ligando estaría bidesprotonado (**9**, **12** y **15**), cuando se trabaja con uno o dos moles de hidróxido de litio respectivamente. En las reacciones con [H₃AMeTsQ]Cl sucede lo mismo, trabajando con una relación ligando:base 1:1 se obtienen complejos con dos aniones (**16**, **18** y **20**), ya que el mol de LiOH sirve para arrancar el protón del anillo de quinolina, mientras que en presencia de dos moles de base, se forman complejos con sólo un anión y el ligando monodesprotonado (**17**, **19**), excepto el derivado **15** de mercurio en el que no hay aniones y el ligando está bidesprotonado. Cuando se trabaja con tres moles, se aíslan los correspondientes complejos sin aniones, similares a los obtenidos a partir de la molécula neutra y dos moles de base (**9**, **12** y **15**).

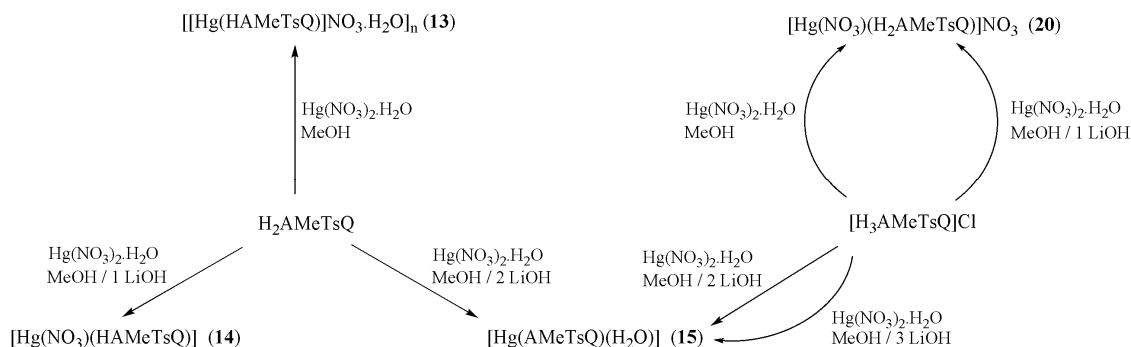
En los esquemas 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las relaciones entre las distintas condiciones de trabajo ensayadas y los complejos obtenidos.



Esquema 5.1. Reacciones con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Esquema 5.2. Reacciones con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Esquema 5.3. Reacciones con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Las medidas de conductividad molar en DMF (Tabla 5.1) de los complejos **9**, **12**, **15**, **17** y **19** indican que se trata de especies moleculares, mientras que las de los complejos **7**, **10**, **13**, **16**, **18** y **20** corresponden a electrolitos 1:1. Asimismo, los valores de los complejos **8** y **11** son los esperados para electrolitos 2:1. El valor intermedio que muestra el complejo **14** sugiere que se produce una parcial solvolisis del nitrato enlazado al mercurio por moléculas de disolvente [1].

5.3.1. Difracción de rayos-X

Los datos cristalográficos y de refinamiento de los cristales de los complejos **8**, **9**, **10**, **11**, **13**, **16** y **17** están reflejados en las Tablas IV y V de la parte experimental de esta Tesis.

Las estructuras confirman la presencia de los grupos nitrato enlazados o como contraiones en los complejos, así como la presencia de un ión cloruro actuando como ligando en los complejos **16** y **17**. Las distancias de enlace más importantes del ligando en los complejos se muestran en la Tabla 5.9. En ella se puede observar como los complejos con el ligando mono o doblemente desprotonado presentan mayor deslocalización electrónica que los complejos con el ligando neutro.

	8	9.DMSO	10	11	13.DMSO	16	17.4DMSO
C(1)-S(1)	1.7755(16)	1.751(3)	1.695(2)	1.779(3)	1.798(5)	1.708(2)	1.753(2)
C(1)-N(2)	1.321(2)	1.315(4)	1.362(3)	1.322(3)	1.302(6)	1.361(3)	1.328(3)
C(1)-N(1)	1.342(2)	1.349(4)	1.320(3)	1.341(3)	1.327(6)	1.321(3)	1.345(3)
N(2)-N(4)	1.3733(18)	1.372(3)	1.361(3)	1.371(3)	1.353(5)	1.355(2)	1.375(3)
C(2)-N(4)	1.294(2)	1.282(4)	1.277(3)	1.298(3)	1.283(6)	1.283(3)	1.289(3)
C(3)-N(5)	1.285(2)	1.285(4)	1.284(3)	1.281(3)	1.294(7)	1.283(3)	1.285(3)
N(3)-N(5)	1.3537(19)	1.364(3)	1.351(3)	1.358(3)	1.365(5)	1.349(2)	1.352(3)
N(3)-C(4)	1.377(2)	1.354(4)	1.371(3)	1.377(3)	1.371(6)	1.373(3)	1.372(3)
C(4)-N(6)	1.324(2)	1.342(4)	1.324(3)	1.319(3)	1.322(6)	1.329(3)	1.325(3)
C(2)-C(3)	1.492(2)	1.490(4)	1.496(3)	1.492(3)	1.488(7)	1.496(3)	1.490(3)

Tabla 5.9. Distancias de enlace (Å) del ligando en los complejos **8-11**, **13**, **16** y **17**

En todos los complejos caracterizados cristalográficamente, el ligando actúa como quelato N₃S formando tres anillos de cinco miembros. Los complejos **9**, **10**, **16** y **17** muestran estructuras monómeras, mientras que en los complejos **8**, **11** y **13**, el azufre está enlazado a dos centros metálicos dando lugar a estructuras dinucleares con zinc y cadmio (**8** y **11**) y a un polímero de coordinación en el caso del mercurio (**13**). En todos los complejos, excepto el **10**, los nitratos están fuera de la esfera de coordinación del metal actuando como contraión, solamente en el complejo de cadmio **10** se observa un nitrato actuando como ligando bidentado, lo que provoca un índice de coordinación siete para el cadmio, siendo el más alto confirmado en esta familia de compuestos.

La unidad asimétrica del complejo **8** está constituida por un catión [Zn(HAMeTsQ)(CH₃OH)]⁺, un grupo nitrato y una molécula de agua, que crece por simetría para dar [Zn(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂·2H₂O. El zinc presenta una geometría octaédrica distorsionada y está coordinado a un ligando monodesprotonado, a una molécula de metanol y a un azufre de un ligando vecino que actúa como puente entre dos centros metálicos (Figura 5.1). Se puede observar que la rama que se ha desprotonado es la de la 4-metil-3-tiosemicarbazona. El azufre se encuentra 0.38 Å por debajo del plano medio formado por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y el zinc 0.12 Å por encima de dicho plano. La distancia Zn-S puente es mucho más larga que la otra distancia Zn-S (Tabla 5.10), mientras que las distancias Zn-N son muy similares. Los cationes [Zn(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂²⁺, las moléculas de agua y los nitratos se encuentran unidos mediante enlaces de hidrógeno (Tabla 5.11, Figura 5.2), dando lugar a una estructura en capas en el plano *ac*, que se unen mediante interacciones CH-CH entre los anillos de quinolina para dar una red tridimensional.

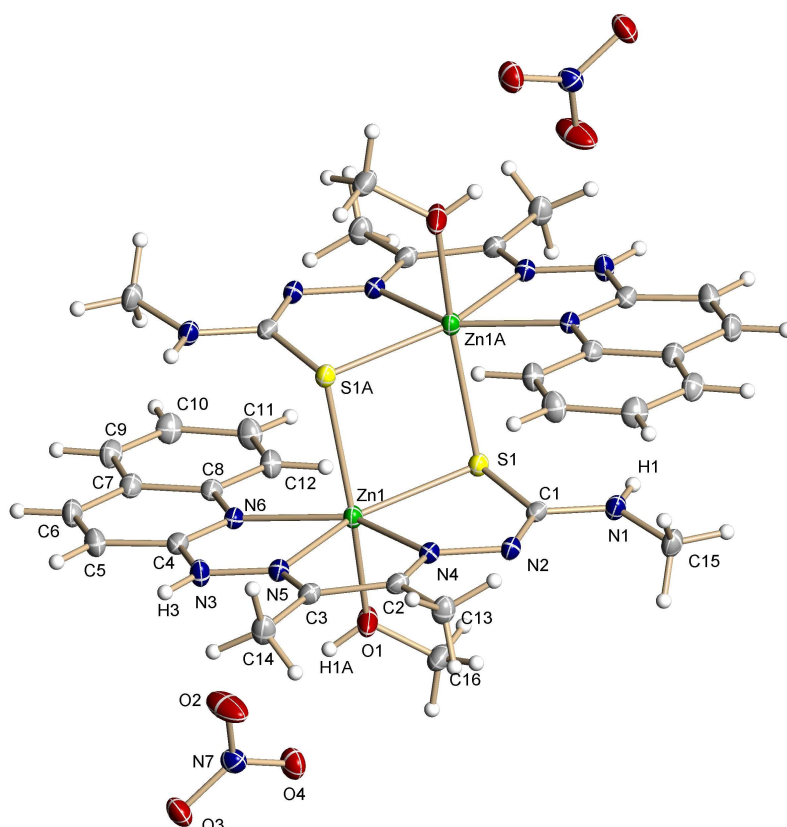
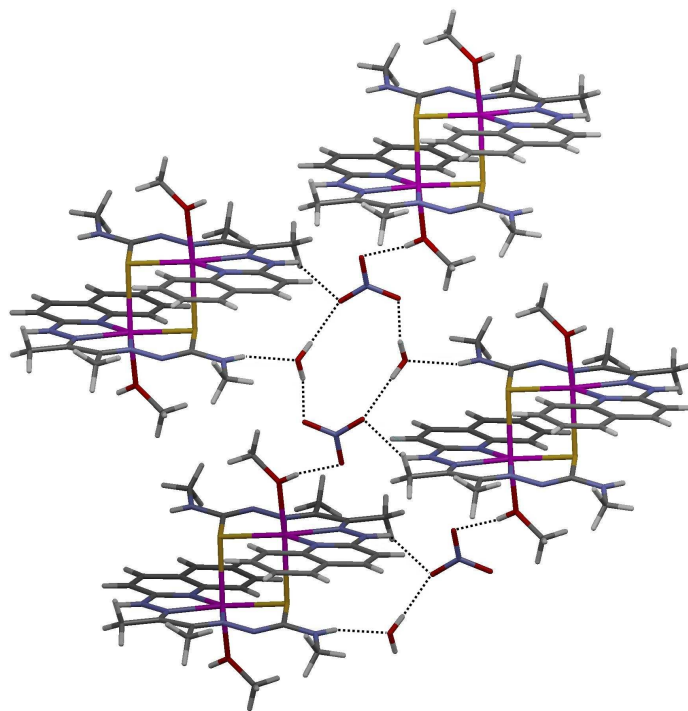


Figura 5.1. Estructura cristalina del complejo **8**, se han omitido las moléculas de agua para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

**Figura 5.2.** Enlaces de hidrógeno del compuesto **8**

Zn(1)-S(1)	2.4233(4)	Zn(1)-N(5)	2.1423(14)
Zn(1)-S(1)#1	2.6299(4)	Zn(1)-N(6)	2.1636(13)
Zn(1)-N(4)	2.1372(13)	Zn(1)-O(1)	2.1516(13)
N(4)-Zn(1)-N(5)	73.08(5)	O(1)-Zn(1)-S(1)	90.42(4)
N(4)-Zn(1)-O(1)	96.98(5)	N(6)-Zn(1)-S(1)	132.51(4)
N(5)-Zn(1)-O(1)	96.53(5)	N(4)-Zn(1)-S(1)#1	93.62(4)
N(4)-Zn(1)-N(6)	147.02(5)	N(5)-Zn(1)-S(1)#1	89.96(4)
N(5)-Zn(1)-N(6)	74.15(5)	O(1)-Zn(1)-S(1)#1	168.81(4)
O(1)-Zn(1)-N(6)	83.03(5)	N(6)-Zn(1)-S(1)#1	90.02(4)
N(4)-Zn(1)-S(1)	80.42(4)	S(1)-Zn(1)-S(1)#1	87.823(14)
N(5)-Zn(1)-S(1)	153.22(4)		

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1-x+1, -y+1, -z+1

Tabla 5.10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **8**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(5)#1	0.85(2)	2.08(2)	2.872(2)	155.7(19)
O(5)-H(5B)...O(4)#2	0.81(3)	2.03(3)	2.824(2)	168(2)
O(5)-H(5A)...O(3)#3	0.83(3)	2.07(3)	2.8918(19)	178(3)
N(3)-H(3)...O(3)#3	0.88	2.23	2.9416(19)	137.5
O(1)-H(1A)...O(2)	0.794(10)	1.970(11)	2.759(2)	173(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1-x+1, -y+1, -z+1; #2 x+1, y+1, z;
#3 -x+1, -y+1, -z+2

Tabla 5.11. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **8**

La estructura del complejo **9.DMSO** se basa en moléculas discretas de [Zn(AMeTsQ)(H₂O)], en las que el zinc está enlazado a un ligando doblemente desprotonado y a una molécula de agua, en un entorno de pirámide de base cuadrada poco distorsionada, con un $\tau = 0.058$ ($\tau = 0$ para pbc y $\tau = 1$ para bpt [30]) (Figura 5.3). Al igual que en el compuesto anterior, el ligando está plegado, con el átomo de azufre fuera del plano medio definido por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el zinc a 0.36 Å por encima del mismo. Las moléculas se encuentran unidas mediante enlaces de hidrógeno (Tabla 5.13, Figura 5.4), dando lugar a capas a lo largo del plano *ab*, que se apilan mediante interacciones π - π entre los anillos de quinolina, con una distancia de 3.817 Å.

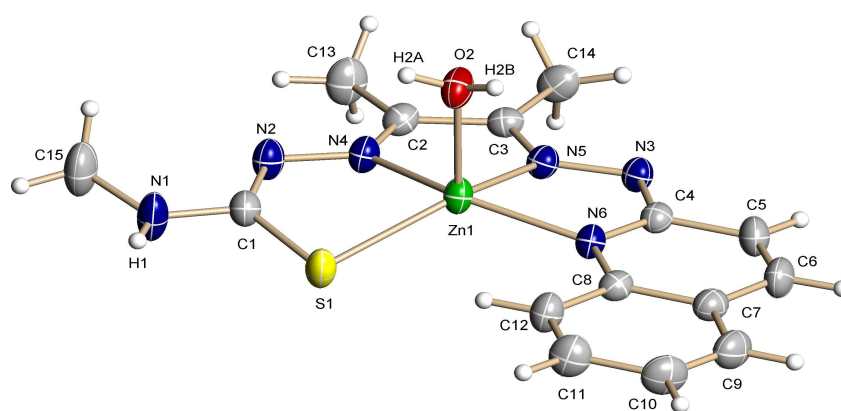


Figura 5.3. Estructura cristalina del complejo **9.DMSO**, se ha omitido la molécula de DMSO para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

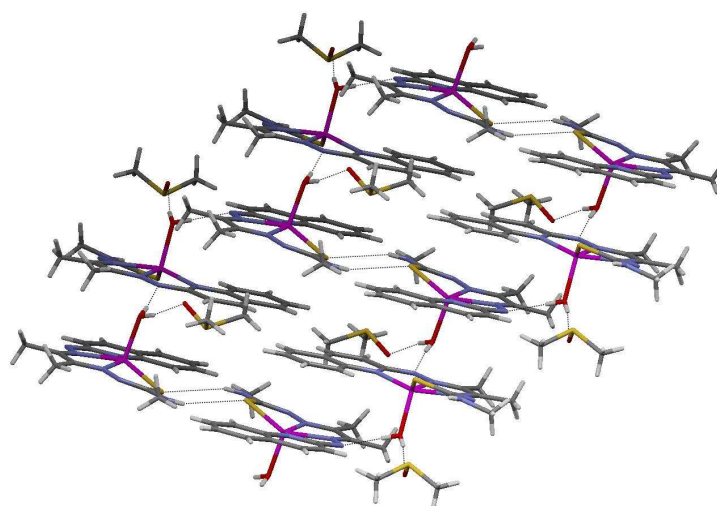


Figura 5.4. Vista de las capas formadas mediante enlaces de hidrógeno en el complejo **9.DMSO**

Zn(1)-S(1)	2.3498(8)	Zn(1)-N(6)	2.076(2)
Zn(1)-N(4)	2.130(3)	Zn(1)-O(2)	2.030(2)
Zn(1)-N(5)	2.087(2)		
O(2)-Zn(1)-N(6)	98.74(10)	N(5)-Zn(1)-N(4)	74.27(10)
O(2)-Zn(1)-N(5)	103.48(10)	O(2)-Zn(1)-S(1)	103.74(8)
N(6)-Zn(1)-N(5)	75.74(9)	N(6)-Zn(1)-S(1)	121.42(7)
O(2)-Zn(1)-N(4)	98.63(10)	N(5)-Zn(1)-S(1)	144.63(7)
N(6)-Zn(1)-N(4)	148.07(10)	N(4)-Zn(1)-S(1)	79.68(7)

Tabla 5.12. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **9.DMSO**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2A)...O1#1	0.82(4)	1.92(4)	2.730(3)	168(4)
O(2)-H(2B)...N3#2	0.78(5)	1.95(5)	2.723(3)	175(5)
N(1)-H(1)...S(1)#3	0.75(4)	2.75(4)	3.449(3)	154(4)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 x, y, z+1; #2 x, -y+3/2, z+1/2;
#3 -x+1, -y+1, -z+2

Tabla 5.13. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **9.DMSO**

En el complejo [Cd(NO₃)(H₂AMeTsQ)(H₂O)]NO₃.2H₂O **10**, el ión cadmio está coordinado a un ligando tetradentado, a un grupo nitrato bidentado y a una molécula de agua en una geometría de octaedro truncado con el ligando en el plano ecuatorial (Figura 5.5). El esqueleto del ligando es prácticamente plano con una desviación máxima de 0.056 Å para C(2) con respecto al plano medio y con el cadmio 0.15 Å por debajo del mismo. El grupo nitrato se coordina al cadmio de modo asimétrico, siendo mucho más larga una de las dos distancia Cd-O (Tabla 5.14). Las moléculas se encuentran unidas entre sí por medio de una red extendida de enlaces de hidrógeno con los grupos nitrato libres y las moléculas de agua (Tabla 5.15), que origina una arquitectura tridimensional.

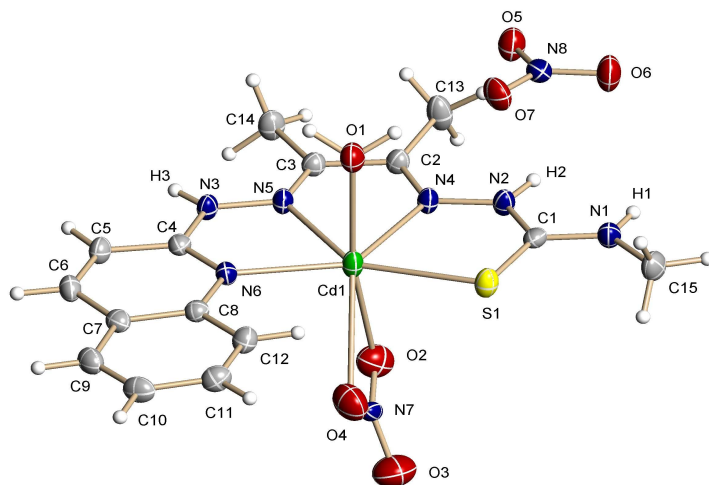


Figura 5.5. Estructura cristalina del complejo **10**, se han omitido las moléculas de H₂O para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Cd(1)-S(1)	2.5410(7)	Cd(1)-O(1)	2.406(2)
Cd(1)-N(4)	2.385(2)	Cd(1)-O(2)	2.435(2)
Cd(1)-N(5)	2.348(2)	Cd(1)-O(4)	2.636(2)
Cd(1)-N(6)	2.2988(19)		
N(6)-Cd(1)-N(5)	69.98(7)	N(5)-Cd(1)-S(1)	141.84(5)
N(6)-Cd(1)-N(4)	135.79(7)	N(4)-Cd(1)-S(1)	76.09(5)
N(5)-Cd(1)-N(4)	65.98(7)	O(1)-Cd(1)-S(1)	86.57(5)
N(6)-Cd(1)-O(1)	87.32(7)	O(2)-Cd(1)-S(1)	87.04(5)
N(5)-Cd(1)-O(1)	87.31(7)	N(6)-Cd(1)-O(4)	83.02(7)
N(4)-Cd(1)-O(1)	86.93(7)	N(5)-Cd(1)-O(4)	126.18(7)
N(6)-Cd(1)-O(2)	103.20(7)	N(4)-Cd(1)-O(4)	126.94(7)
N(5)-Cd(1)-O(2)	91.80(7)	O(1)-Cd(1)-O(4)	138.18(7)
N(4)-Cd(1)-O(2)	82.19(7)	O(2)-Cd(1)-O(4)	49.57(7)
O(1)-Cd(1)-O(2)	168.45(7)	S(1)-Cd(1)-O(4)	80.22(5)
N(6)-Cd(1)-S(1)	147.06(5)		

Tabla 5.14. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **10**

D-H...A	d (D—H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(9)–H(9A)...O(6)	0.96(2)	2.01(3)	2.950(4)	167(8)
O(9)–H(9B)...O(3)#1	1.01(5)	1.87(5)	2.793(4)	152(4)
O(8)–H(8B)...O(9)#2	0.985(18)	1.686(19)	2.646(4)	164(3)
O(8)–H(8A)...O(4)#3	0.916(19)	2.04(2)	2.939(3)	166(4)
N(1)–H(1)...O(5)#4	0.86(3)	2.01(3)	2.858(3)	165(3)
N(2)–H(2)...O(6)#4	0.86(3)	2.12(3)	2.973(3)	171(3)
N(3)–H(3)...O(8)#5	0.84(3)	2.03(3)	2.869(3)	175(3)
O(1)–H(1B)...O(5)#6	0.915(18)	1.824(19)	2.731(3)	171(3)
O(1)–H(1A)...O(7)	0.880(18)	1.990(19)	2.853(3)	167(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+2, -y+2, -z+1; #2 x, y, z+1; #3 x, y-1, z; #4 -x+2, -y+1, -z+1; #5 -x+1, -y+1, -z+2; #6 -x+1, -y+1, -z+1

Tabla 5.15. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **10**

La estructura cristalina del complejo **11** es prácticamente idéntica a la del complejo **8**. Al igual que ésta, está constituida por una unidad dimérica [Cd(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂²⁺, dos grupos nitrato y dos moléculas de agua (Figura 5.6). El cadmio también está hexacoordinado, con una geometría octaédrica distorsionada formada por un ligando monodesprotonado tetradentado, una molécula de metanol y un azufre de un ligando vecino que actúa como puente con otro cadmio. La distancia Cd-S puente, como ocurría en el complejo **8**, es más larga que el otro enlace Cd-S, y la rama tiosemicarbazona es la que se encuentra desprotonada. El ligando está también ligeramente doblado, con el átomo de azufre 0.29 Å por encima del plano medio definido por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el cadmio 0.16 Å por encima del mismo. Este complejo presenta enlaces de hidrógeno similares a los de complejo **8** (Tabla 5.17), como ocurre con las interacciones CH-CH, que dan lugar a una red tridimensional.

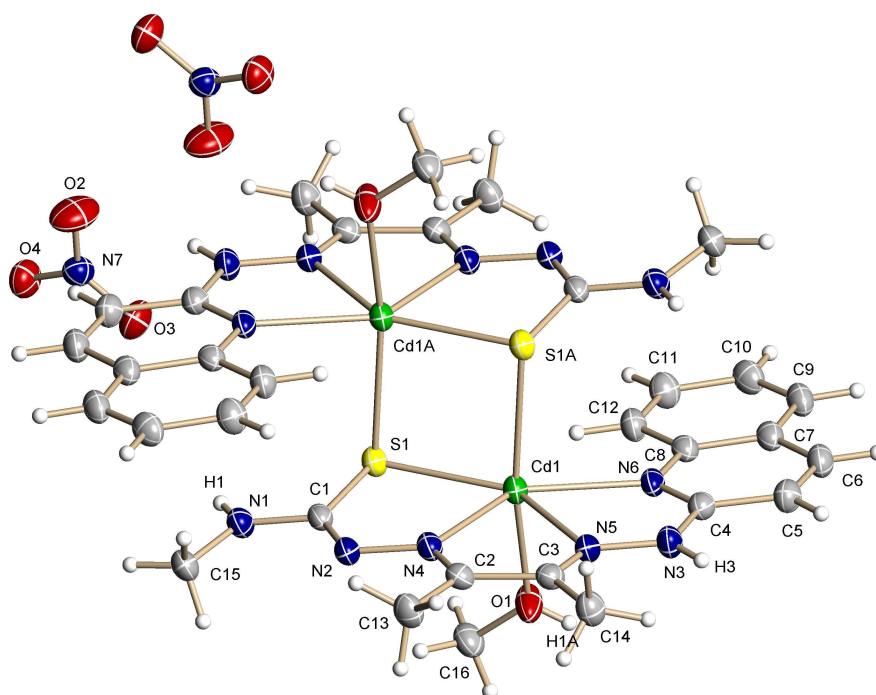


Figura 5.6. Estructura cristalina del complejo **11**, se han omitido las moléculas de agua para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Cd(1)-S(1)	2.5411(6)	Cd(1)-N(5)	2.335(2)
Cd(1)-S(1)#1	2.7356(6)	Cd(1)-N(6)	2.3044(19)
Cd(1)-N(4)	2.320(2)	Cd(1)-O(1)	2.350(2)
N(6)-Cd(1)-N(4)	138.07(7)	N(5)-Cd(1)-S(1)	144.85(5)
N(6)-Cd(1)-N(5)	70.06(7)	O(1)-Cd(1)-S(1)	90.98(5)
N(4)-Cd(1)-N(5)	68.19(7)	N(6)-Cd(1)-S(1)#1	90.11(5)
N(6)-Cd(1)-O(1)	80.76(7)	N(4)-Cd(1)-S(1)#1	92.90(5)
N(4)-Cd(1)-O(1)	98.06(8)	N(5)-Cd(1)-S(1)#1	88.88(5)
N(5)-Cd(1)-O(1)	93.80(8)	O(1)-Cd(1)-S(1)#1	168.95(6)
N(6)-Cd(1)-S(1)	144.95(5)	S(1)-Cd(1)-S(1)#1	92.987(18)
N(4)-Cd(1)-S(1)	76.65(5)		

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z+2

Tabla 5.16. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **11**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(5)#1	0.84(3)	2.05(3)	2.882(3)	168(3)
O(5)-H(5A)...O(3)#2	0.73(4)	2.18(4)	2.908(3)	171(3)
O(1)-H(1A)...O(2)	0.735(19)	2.12(2)	2.835(3)	166(5)
O(5)-H(5B)...O(4)#3	0.84(5)	1.98(5)	2.813(3)	177(4)
N(3)-H(3)...O(2)#2	0.88	2.33	3.157(3)	157.5

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z+2; #2 -x+1, -y+1, -z+1; #3 x-1, y-1, z

Tabla 5.17. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **11**

La estructura cristalina del complejo **13.nDMSO** está formada por unidades [Hg(HAMeTsQ)]⁺, un grupo nitrato, una molécula de agua y una molécula de DMSO (Figura 5.7). En el catión el átomo de mercurio está coordinado a un ligando tetradentado N₃S y a otro átomo de azufre de un ligando cercano que actúa como puente, en una geometría de pirámide de base cuadrada poco distorsionada, con $\tau = 0.054$. El modo de coordinación del ligando da lugar a la formación de cadenas poliméricas a lo largo del eje *c*. La distancia C-S es más larga que en los otros complejos debido a la fortaleza del enlace entre el átomo de mercurio y el azufre siendo del mismo orden que los enlaces Hg-N imínicos (Tabla 5.18), aunque la distancia Hg-S puente es más larga que el otro enlace Hg-S. Debido a la formación de los puentes de azufre, éste se sitúa 0.25 Å por encima del plano medio definido por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6), mientras que el ión mercurio se encuentra 0.44 Å por debajo. El grupo nitrato y la molécula de agua están unidos al catión mediante enlaces de hidrógeno (Tabla 5.19, Figura 5.8). Aunque no fue posible localizar los hidrógenos de las moléculas de agua, ésta presenta contactos cortos con una

molécula de DMSO y con un grupo nitrato cercano, lo que sugiere la existencia de enlaces de hidrógeno. La red de enlaces de hidrógeno une las cadenas poliméricas, que crecen a lo largo del eje *c*, formando capas en el plano *ac*.

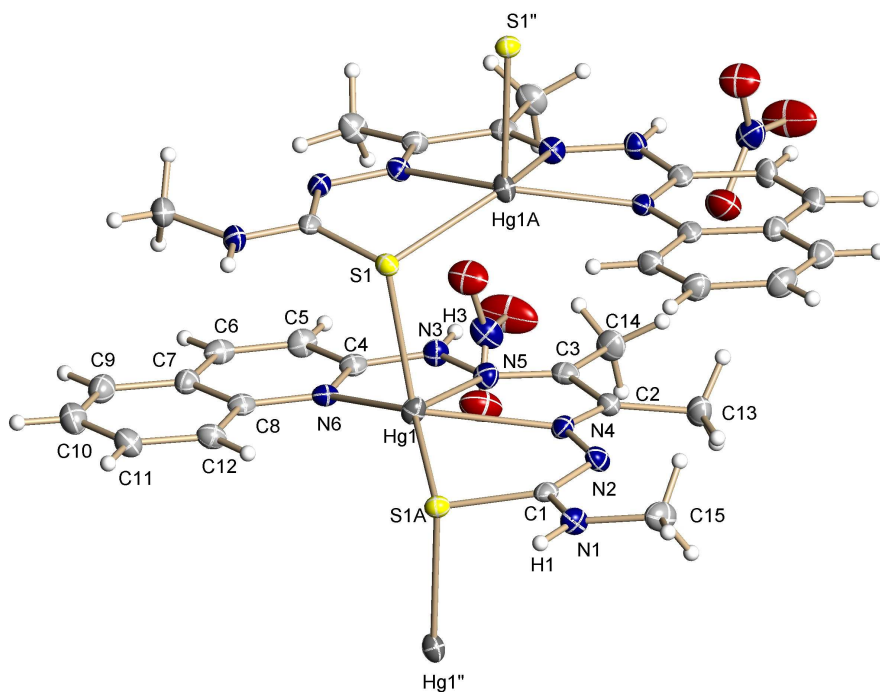


Figura 5.7. Estructura cristalina del complejo **13.nDMSO**, se han omitido las moléculas de agua y de DMSO para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

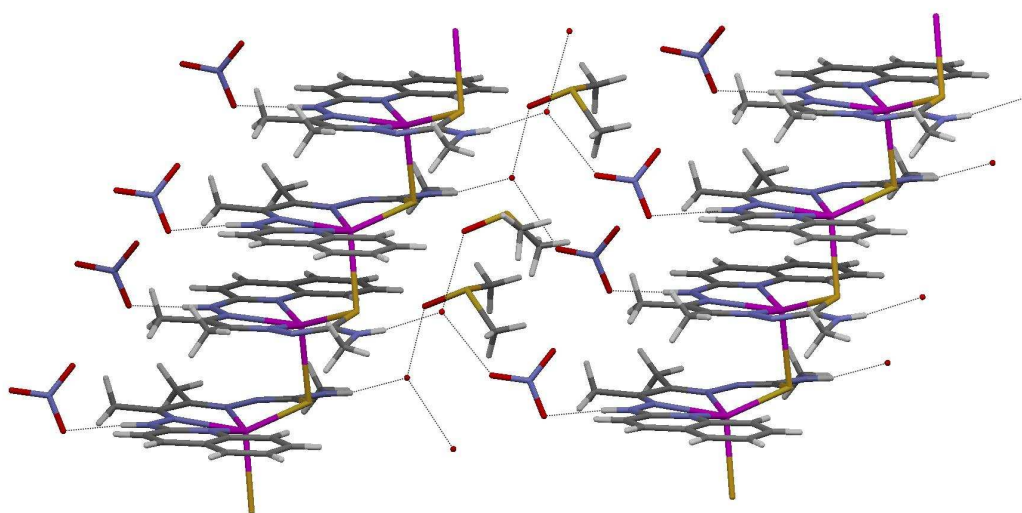


Figura 5.8. Estructura en capas del complejo **13.nDMSO**

S(1)-Hg(1)	2.6458(11)	Hg(1)-N(5)	2.417(4)
Hg(1)-S(1)#2	2.4358(12)	Hg(1)-N(6)	2.278(4)
Hg(1)-N(4)	2.440(4)		
N(6)-Hg(1)-N(5)	68.65(13)	S(1)#2-Hg(1)-N(4)	75.99(9)
N(6)-Hg(1)-S(1)#2	138.06(9)	N(6)-Hg(1)-S(1)	96.93(9)
N(5)-Hg(1)-S(1)#2	134.78(10)	N(5)-Hg(1)-S(1)	103.02(10)
N(6)-Hg(1)-N(4)	130.93(14)	S(1)#2-Hg(1)-S(1)	106.64(4)
N(5)-Hg(1)-N(4)	63.84(13)	N(4)-Hg(1)-S(1)	104.75(9)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #2 x, -y, z-1/2

Tabla 5.18. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **13.nDMSO**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3)...O(2)	0.86	2.00	2.843(6)	164.7
N(1)-H(1)...O(5)#3	0.86	2.01	2.850(5)	166.2

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #3 x-1/2, y-1/2, z-1

Tabla 5.19. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **13.nDMSO**

En el complejo [Zn(Cl)(H₂AMeTsQ)]NO₃ **16** el ión zinc está coordinado a un ligando neutro tetradentado y a un cloruro que se sitúa en el vértice de una pirámide de base cuadrada muy poco distorsionada, con $\tau = 0.021$. En este complejo el ligando es menos plano que en los anteriores, con el azufre 0.27 Å por debajo del plano medio formado por N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el zinc a 0.46 Å por encima. Los cationes se encuentran unidos entre sí a través de enlaces de hidrógeno entre el Cl(1) y el N(3) formando dímeros y los nitratos se encuentran unidos a los cationes por enlaces de hidrógeno con los grupos amino de la rama tiosemicarbazona (Tabla 5.21).

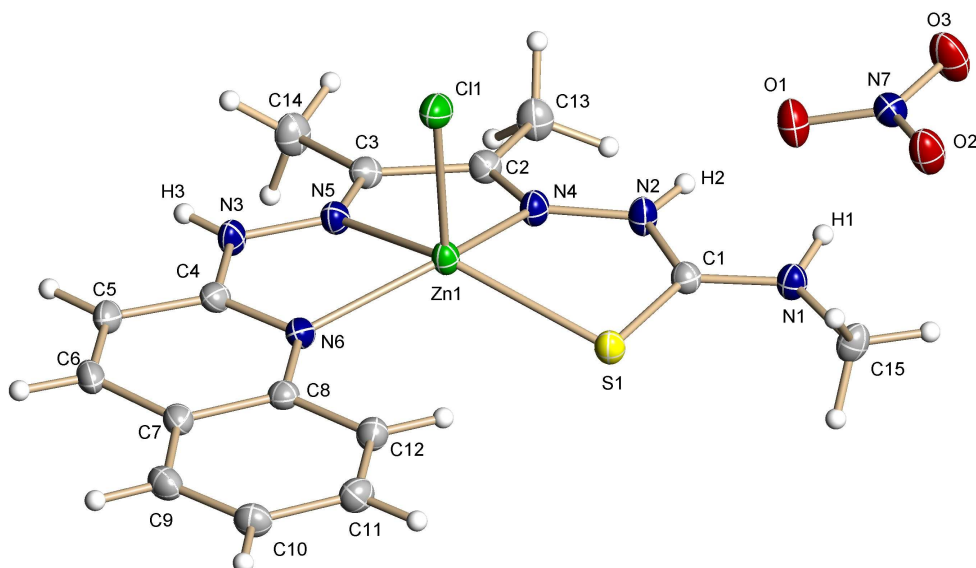


Figura 5.9. Estructura cristalina del complejo **16**. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Zn(1)-S(1)	2.3664(6)	Zn(1)-N(6)	2.1204(17)
Zn(1)-N(4)	2.1724(18)	Zn(1)-Cl(1)	2.2967(6)
Zn(1)-N(5)	2.1221(18)		
N(6)-Zn(1)-N(5)	75.26(7)	N(4)-Zn(1)-Cl(1)	106.40(5)
N(6)-Zn(1)-N(4)	141.43(6)	N(6)-Zn(1)-S(1)	118.94(5)
N(5)-Zn(1)-N(4)	71.15(6)	N(5)-Zn(1)-S(1)	142.69(5)
N(6)-Zn(1)-Cl(1)	98.60(5)	N(4)-Zn(1)-S(1)	80.28(5)
N(5)-Zn(1)-Cl(1)	102.12(5)	Cl(1)-Zn(1)-S(1)	108.74(2)

Tabla 5.20. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **16**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(1)	0.85(3)	2.00(3)	2.839(2)	173(3)
N(1)-H(1)...O(2)	0.85(3)	1.92(3)	2.743(2)	164(3)
N(3)-H(3)...Cl(1)#1	0.78(3)	2.50(3)	3.2708(19)	168(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y, -z+1

Tabla 5.21. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **16**

La estructura cristalina del complejo **17.4DMSO**, está formada por moléculas de [Zn(Cl)(H₃AMeTsQ)] y 4 moléculas de DMSO. Al igual que en el complejo **16**, el zinc está

en un entorno penta-coordinado formado por un ligando monodesprotonado y un cloruro, en una geometría de pirámide de base cuadrada poco distorsionada, con un valor de $\tau = 0.047$ (Figura 5.10). La desprotonación se produce en la rama tiosemicarbazona, conservándose el hidrógeno ácido del brazo de hidrazonaquinolina. En este complejo el ligando está más plegado que en el resto, con el azufre 0.42 Å por debajo del plano medio definido por N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el zinc 0.45 Å por encima. Dos de las moléculas de DMSO se unen al compuesto a través de enlaces de hidrógeno (Tabla 5.23). Las moléculas [Zn(Cl)(HAMeTsQ)] forman dímeros mediante interacciones CH-CH entre los anillos de quinolina, que luego se apilan mediante interacciones π - π con una distancia de 3.820 Å, dando lugar a la formación de cadenas a lo largo del eje *b*.

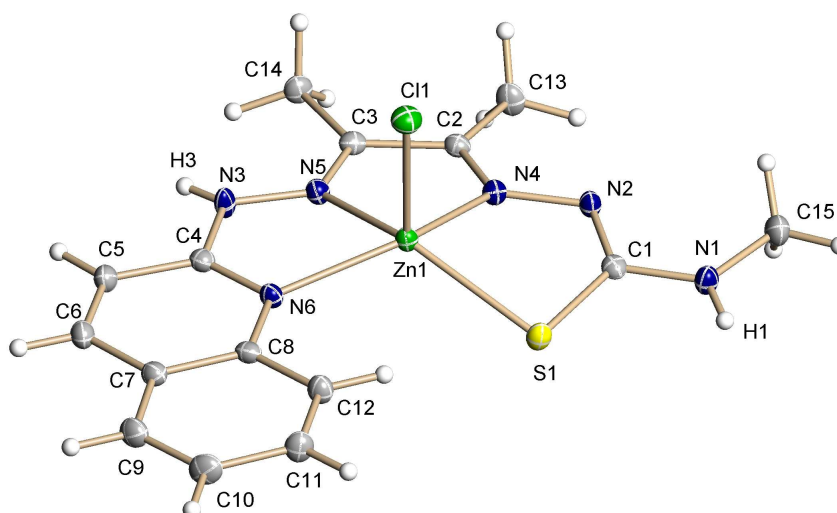


Figura 5.10. Estructura cristalina del complejo **17.4DMSO**. Las moléculas de DMSO se han omitido por claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Zn(1)-S(1)	2.3643(6)	Zn(1)-N(6)	2.1337(18)
Zn(1)-N(4)	2.1396(18)	Zn(1)-Cl(1)	2.2671(6)
Zn(1)-N(5)	2.1355(18)		
N(6)-Zn(1)-N(5)	74.42(7)	N(4)-Zn(1)-Cl(1)	105.05(5)
N(6)-Zn(1)-N(4)	142.78(7)	N(6)-Zn(1)-S(1)	117.97(5)
N(5)-Zn(1)-N(4)	72.19(7)	N(5)-Zn(1)-S(1)	139.96(5)
N(6)-Zn(1)-Cl(1)	98.65(5)	N(4)-Zn(1)-S(1)	79.95(5)
N(5)-Zn(1)-Cl(1)	104.28(5)	Cl(1)-Zn(1)-S(1)	110.44(2)

Tabla 5.22. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **17.4DMSO**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3)...O(2)	0.77(3)	1.98(3)	2.744(3)	172(3)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0.88	2.13	2.881(3)	142.7

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 x-1, y+1, z

Tabla 5.23. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **17.4DMSO**

5.3.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos (Tabla 5.2) muestran picos correspondientes al ión $[M(\text{HMeTsQ})]^+$. Además, en el espectro del complejo **11** se observa un pico correspondiente al fragmento $[\text{Cd}_2(\text{AMeTsQ})_2+\text{H}]^+$, que confirma su estructura dimérica. Las distribuciones isotópicas de todos los picos coinciden con las teóricas (Figura 5.11).

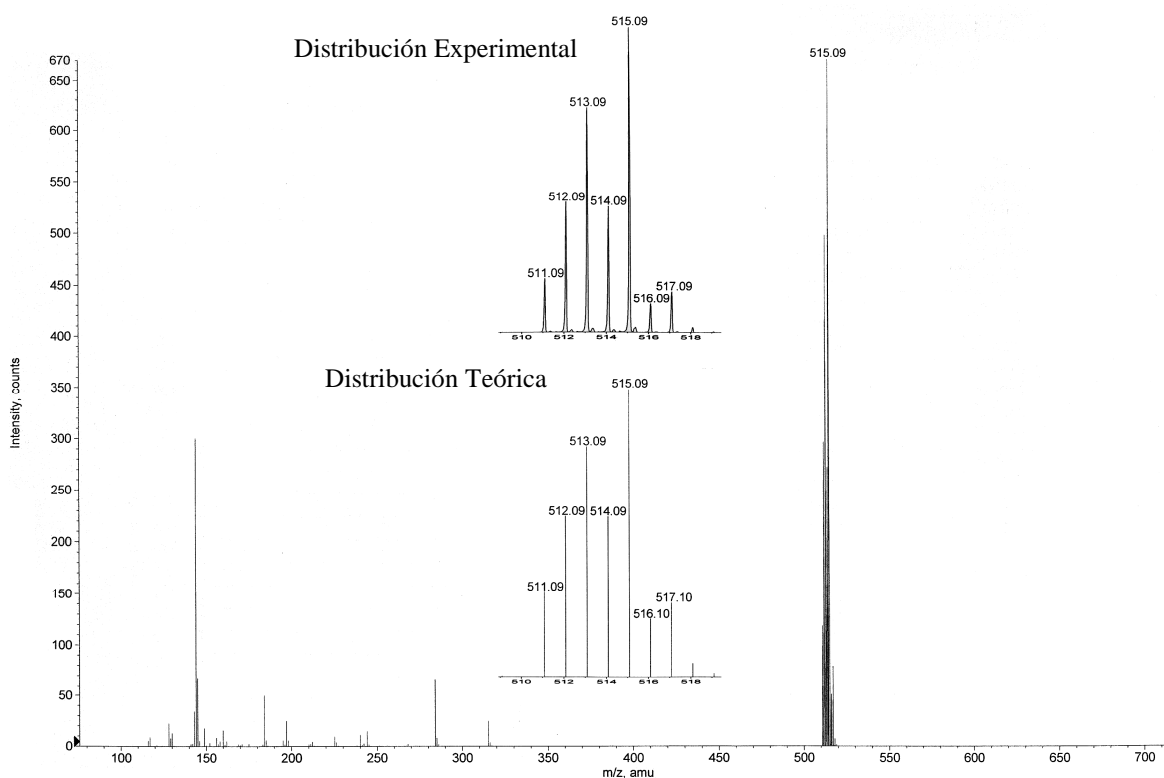


Figura 5.11. Espectro ESI⁺ de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{AMeTsQ})]\text{NO}_3$ **20**

5.3.3. Espectroscopia infrarroja

En los espectros de todos los complejos (Tabla 5.3), el desplazamiento a menores frecuencias de la banda asignada a $\nu(\text{CS})$ en el ligando libre, sugiere que el grupo tioamida está coordinado al centro metálico. Sin embargo, las bandas correspondientes a $\nu(\text{CN})$ están menos desplazadas, aunque las estructuras cristalinas de los complejos **8** a **11**, **13**, **16** y **17** confirman la coordinación de dichos grupos a los centros metálicos. Esta discrepancia se debe a que las tiosemicarbazonas son sistemas altamente deslocalizados y las longitudes de enlace CN están relativamente poco afectadas por la coordinación al metal. Los espectros de los complejos **7**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**, **16**, **18** y **20** muestran bandas alrededor de 1385 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos NO_3^- [10]. Como ejemplo se muestran los espectros de un complejo con el ligando neutro, con el ligando monodesprotonado y con el ligando totalmente desprotonado (Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 respectivamente).

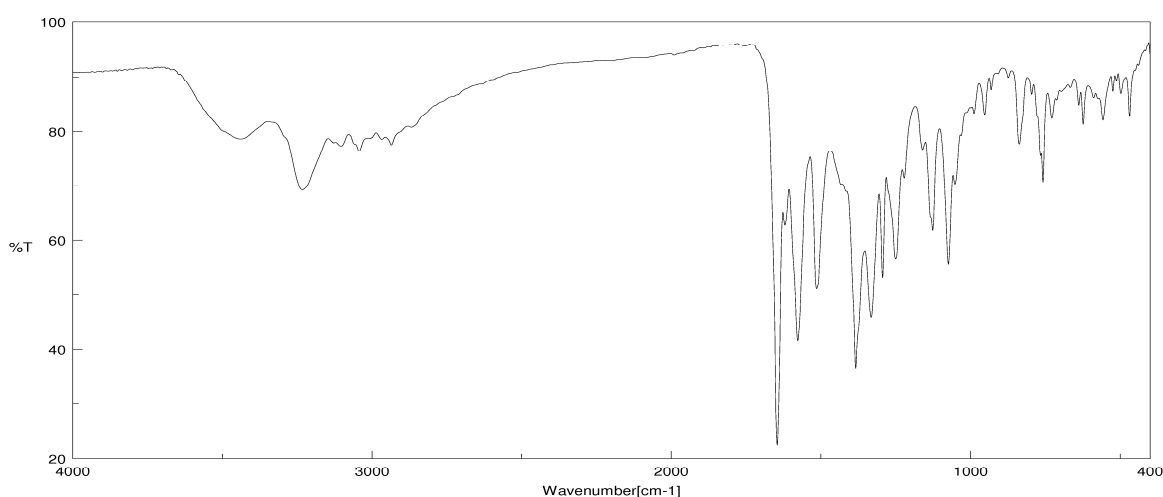


Figura 5.12. Espectro de IR de $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{AMeTsQ})]\text{NO}_3$ **16**

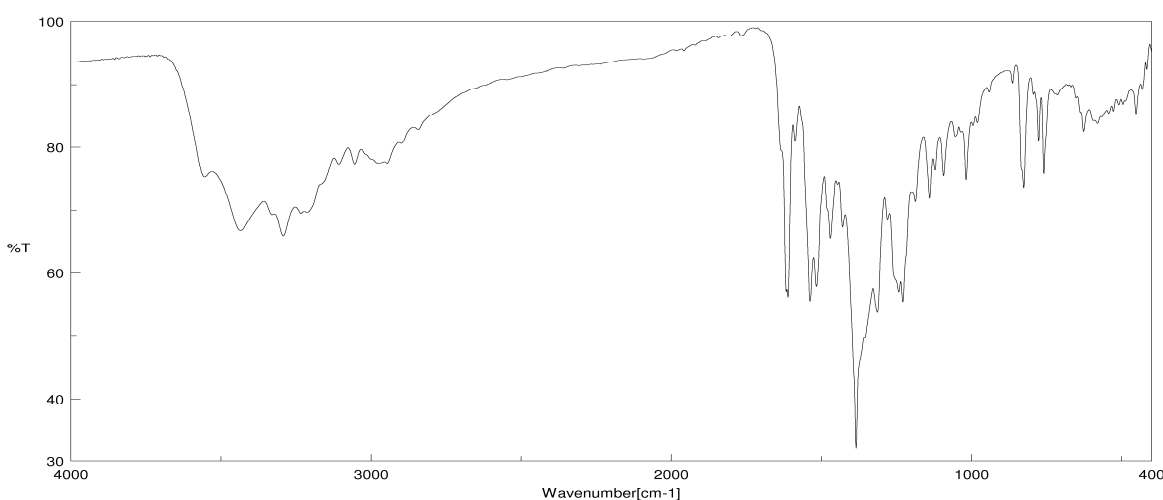


Figura 5.13. Espectro de IR de $[\text{Zn}(\text{HAMeTsQ})(\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **8**

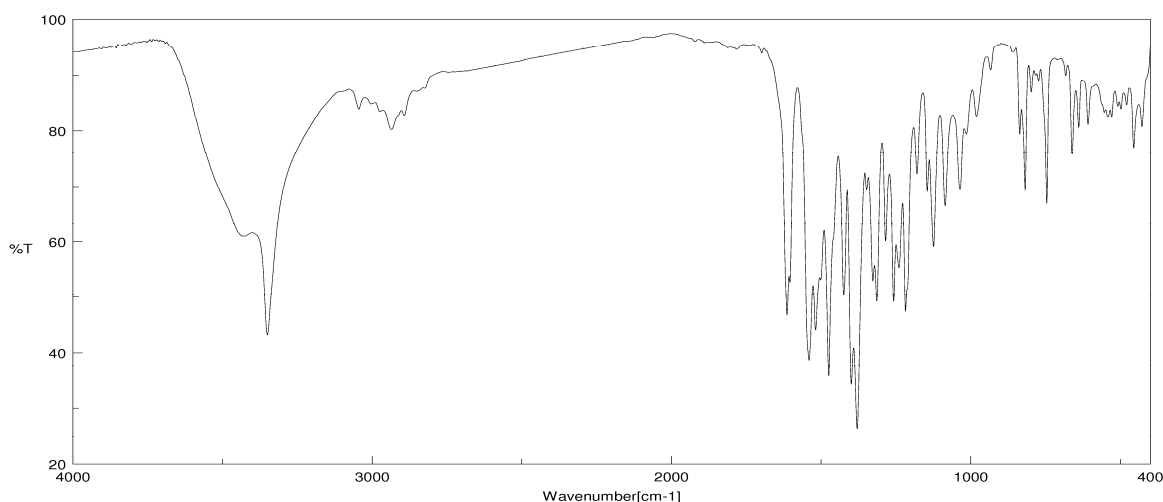


Figura 5.14. Espectro de IR de [Zn(AMeTsQ)(H₂O)].CH₃OH **9**

5.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón

En las Tablas 5.4 y 5.5 están reflejadas las señales observadas en los espectros de ¹H RMN del ligando, en sus dos formas, y de todos los complejos así como los disolventes en los que se han registrado. Los espectros de los complejos **7**, **10**, **16**, **18** y **20** muestran las señales correspondientes a los dos hidrógenos ácidos, aunque desplazadas a campo bajo con respecto al ligando neutro, lo que indica que en todos ellos el ligando se encuentra en forma neutra (Figura 5.15). Además, en el caso de los complejos obtenidos a partir de [H₃AMeTsQ]Cl se observa la desaparición de la señal asignada en el ligando libre al hidrógeno H₆ unido al nitrógeno de la quinolina (Tabla 5.5). Los espectros de los complejos **8**, **11**, **13**, **14**, **17** y **19** muestran la ausencia del hidrógeno ácido de la rama tiosemicarbazona, por lo que el ligando está actuado como dador monoaniónico (Figura 5.16). La desaparición de todas las señales por encima de 10 ppm en los espectros de los complejos **9**, **12** y **15** confirma que en ellos el ligando está doblemente desprotonado actuando como dianión (Figura 5.17, Tabla 5.4). Los espectros de **8**, **9** y **11** confirman la presencia de metanol (Figura 5.17).

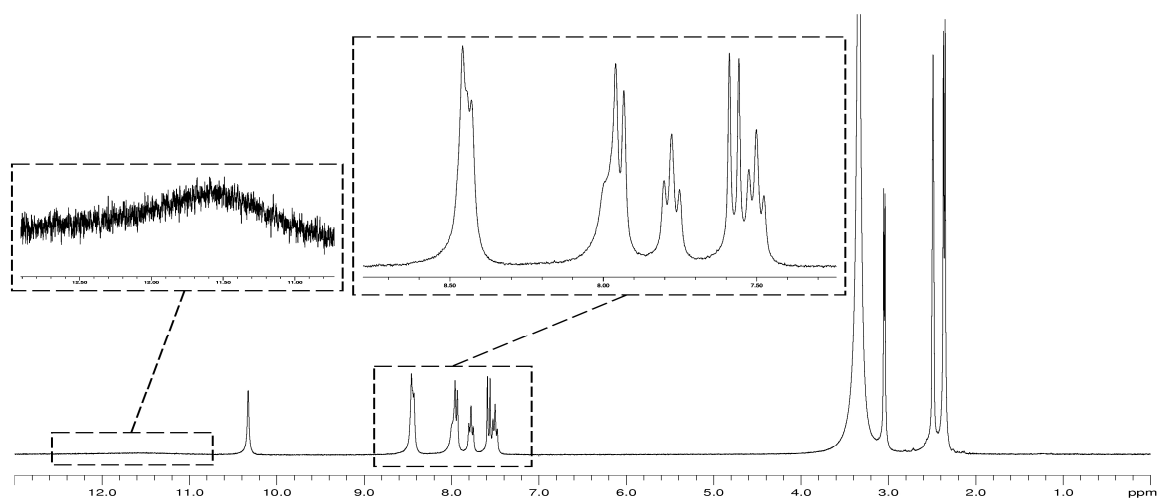


Figura 5.15. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Cd(NO₃)(H₂AMeTsQ)(H₂O)]NO₃.2H₂O
10

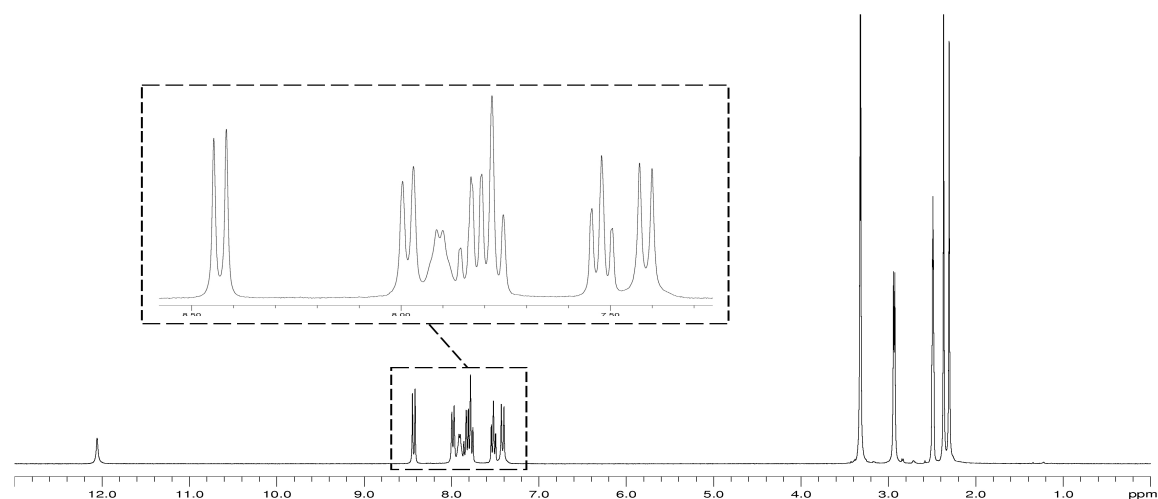


Figura 5.16. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Hg(NO₃)(HAMEsQ)] 14

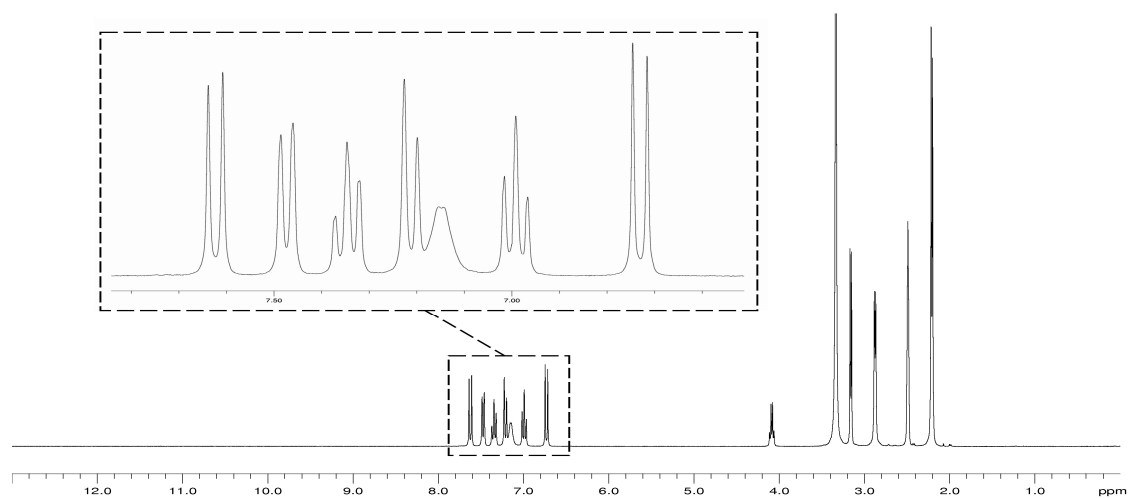


Figura 5.17. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Zn(AMeTsQ)(H₂O)].CH₃OH 9

5.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono

En las Tablas 5.6 y 5.7 se incluyen las asignaciones propuestas para los ligandos y sus complejos en DMSO-*d*₆. Debido a la escasa solubilidad de algunos complejos, se han registrado los espectros en estado sólido. En las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra un ejemplo de cada tipo.

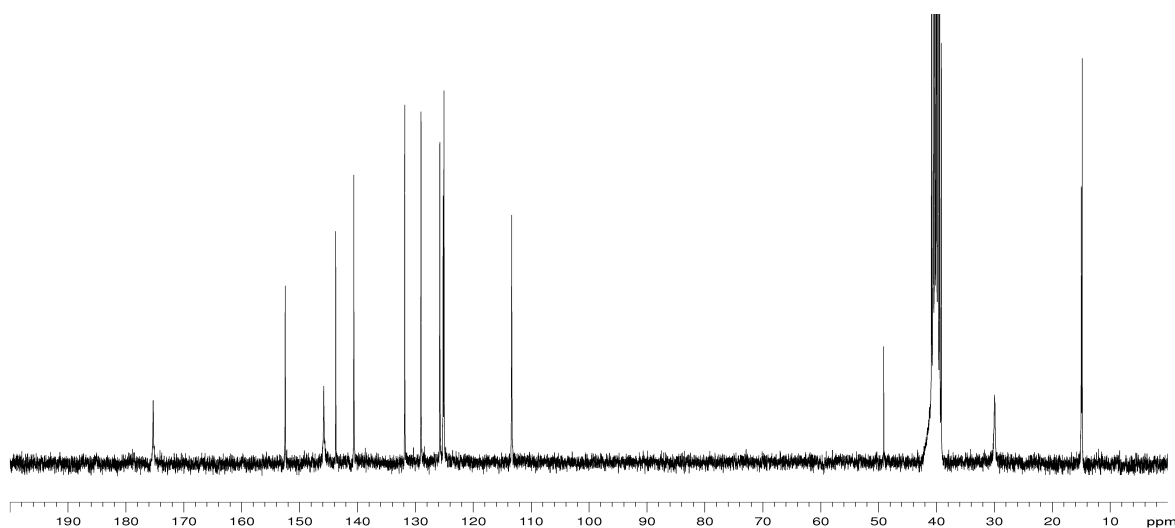


Figura 5.18. Espectro de ¹³C RMN (DMSO-*d*₆) de [Cd(HAMeTsQ)(CH₃OH)]₂(NO₃)₂.2H₂O

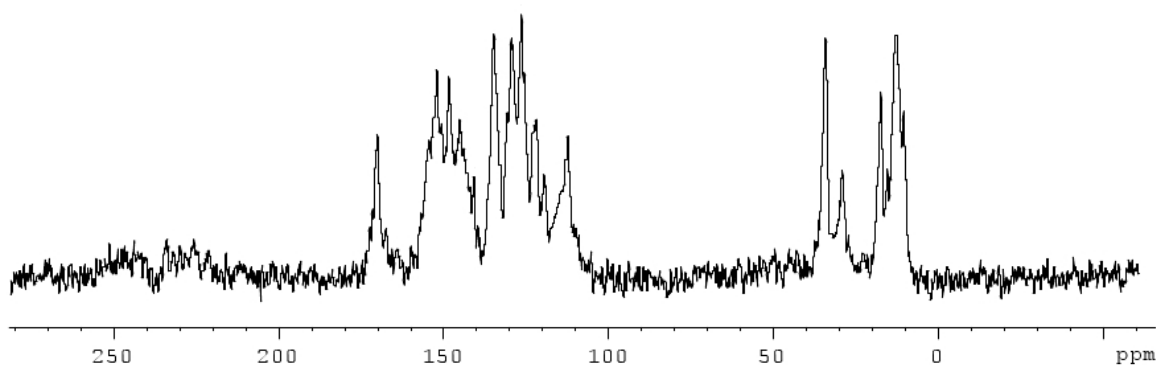


Figura 5.19. Espectro de ¹³C CP/MAS RMN de [Hg(NO₃)(H₂AMeTsQ)]NO₃

En todos los complejos, las señales correspondientes a los grupos CS, CN y al anillo de quinolina se encuentran desplazadas con respecto al ligando libre, lo que indica la coordinación del ligando a través de estos grupos (Tablas 5.6 y 5.7).

Los espectros de los complejos de mercurio son los que presentan las señales correspondientes al grupo C=S a campos más altos. Esto puede deberse a la mayor fortaleza del enlace Hg-S, lo que provoca un mayor apantallamiento del carbono tioamídico y por tanto el desplazamiento de la señal a campo más alto. Los espectros de los complejos **8**, **9** y **11** muestran la señal correspondiente al carbono de la molécula de metanol presente en los tres complejos entorno a 49 ppm.

5.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio

La presencia de una única señal en los espectros de los complejos **10**, **11**, **12**, **18** y **19** (Tabla 5.8, Figuras 5.20 y 5.21) está de acuerdo con un solo tipo de entorno para el cadmio en todos los complejos.

En el complejo **10**, la señal aparece a 122 ppm (-520 ppm frente a CdMe₂), lo que está de acuerdo con el entorno N₃SO₃ encontrado en la estructura cristalina (Figura 5.20). En el complejo **11**, el valor de 250 ppm (-392 ppm frente a CdMe₂) indica un índice de coordinación menor que para el complejo anterior y está de acuerdo con el entorno N₃S₂O confirmado mediante difracción de rayos-X (Figura 5.20).

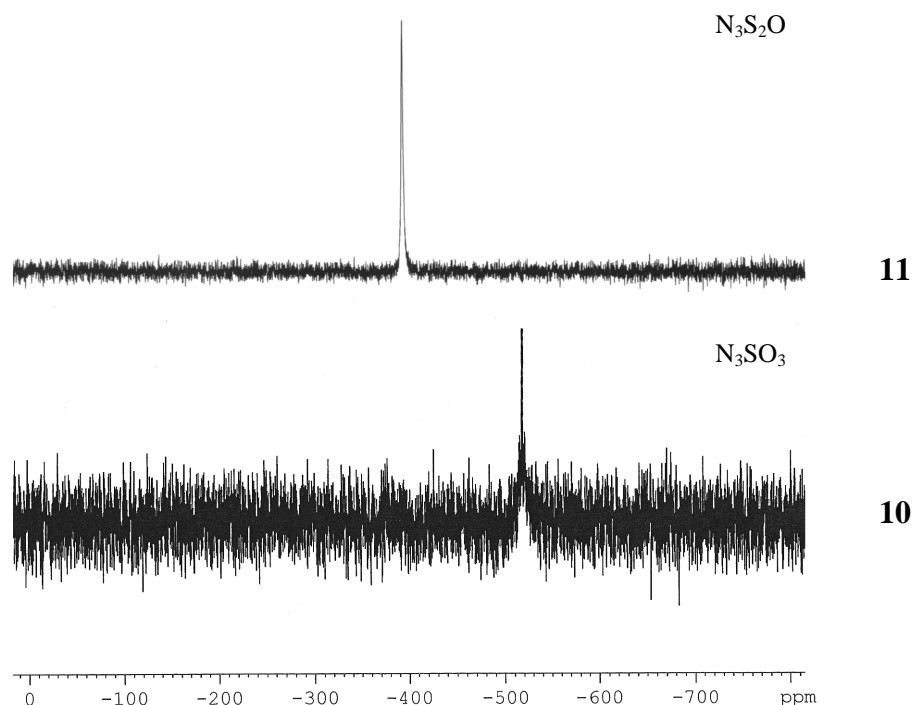


Figura 5.20. Espectros de ¹¹³Cd RMN (DMSO-*d*₆) de **10** y **11**

En el espectro en estado sólido de los complejos **12**, **18** y **19** aparece una señal a 441, 418 y 440 ppm respectivamente (Figura 5.21), lo que indica que en los tres compuestos el cadmio tiene el mismo índice de coordinación, y que éste es menor que el de los dos complejos anteriores. Teniendo en cuenta las demás técnicas, se proponen entornos de coordinación N₃S₂ para **12** y N₃SCl para los complejos **18** y **19**. El espectro del complejo **12** en DMSO-*d*₆ muestra una señal a 307 ppm (-335 ppm frente a CdMe₂), lo que indica la coordinación del disolvente con el consiguiente aumento del índice de coordinación.

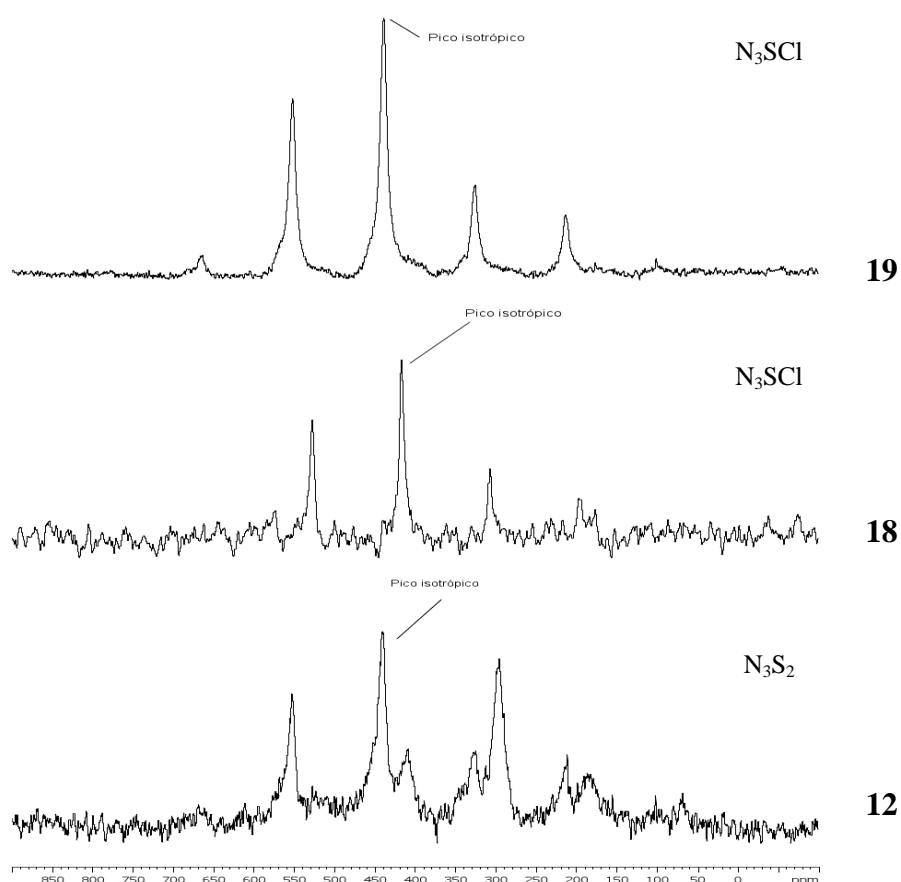


Figura 5.21. Espectros de ¹¹³Cd CP/MAS RMN de **12**, **18** y **19**

5.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio

Los valores observados en los espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de los complejos varían entre -1042 y -1134 ppm (Tabla 5.8, Figura 5.22), siendo similares a los encontrados para los compuestos descritos en el Capítulo 4, y están de acuerdo con una coordinación cinco para el mercurio.

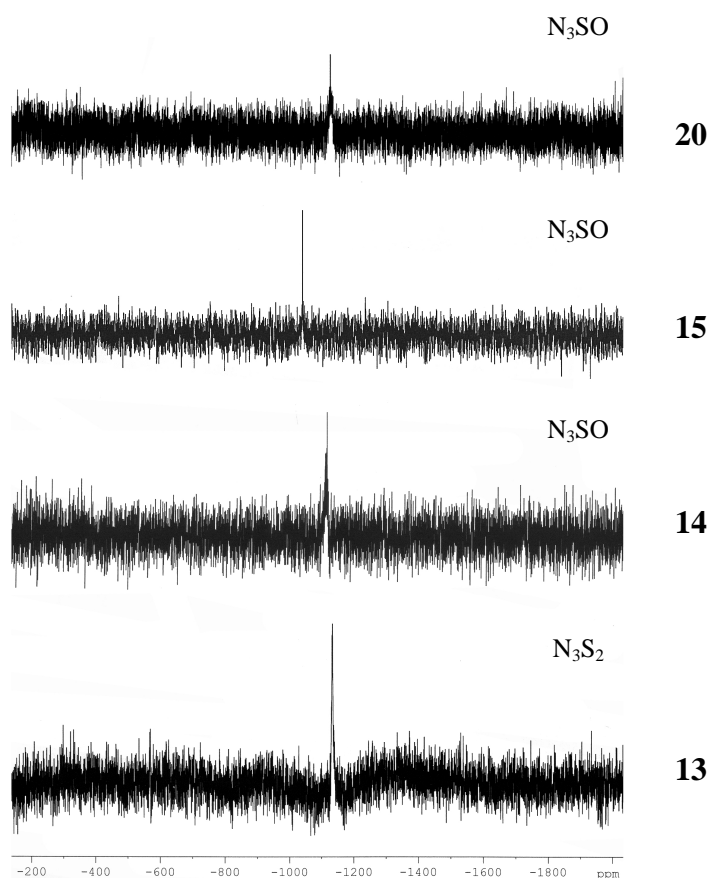
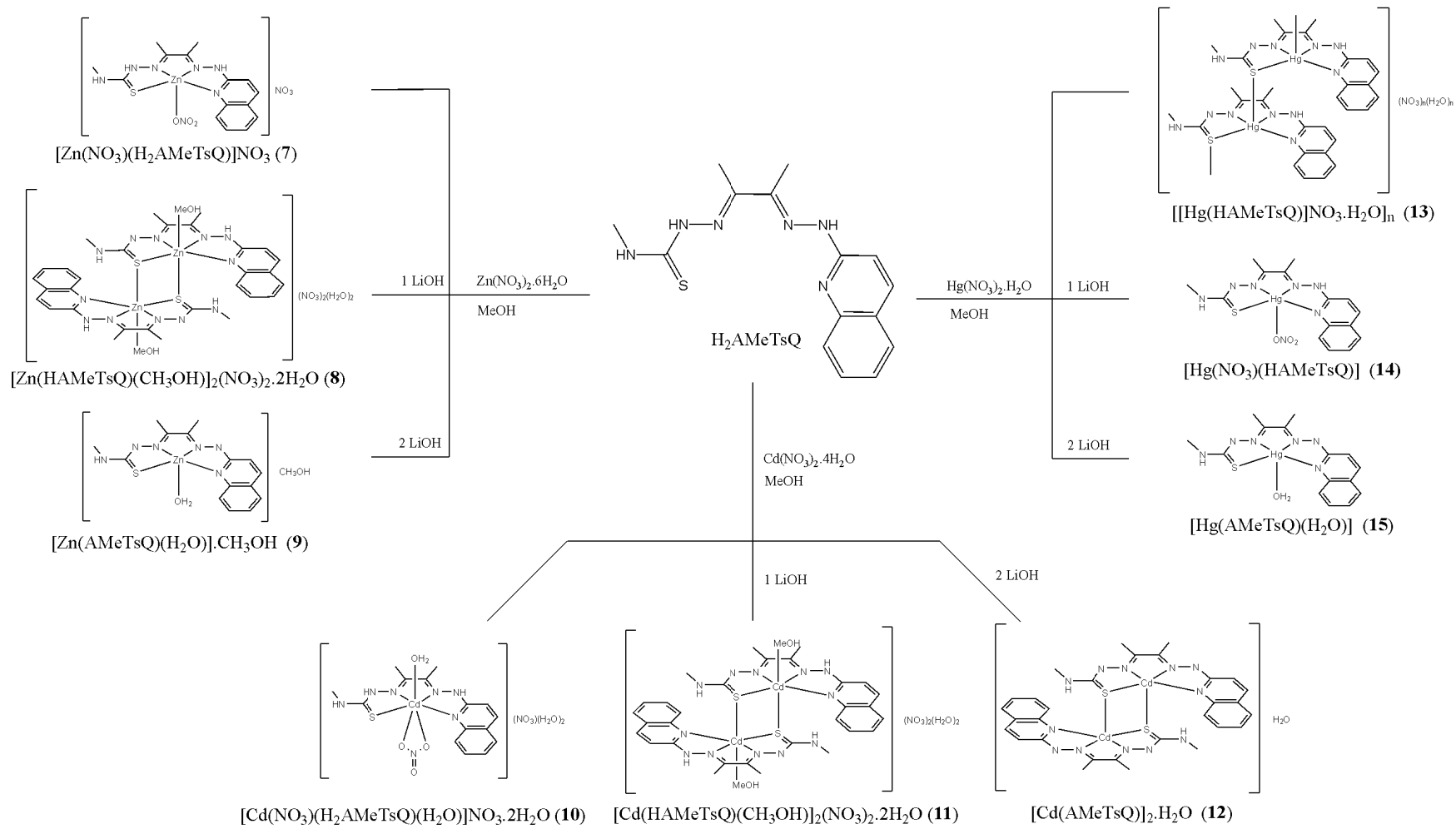
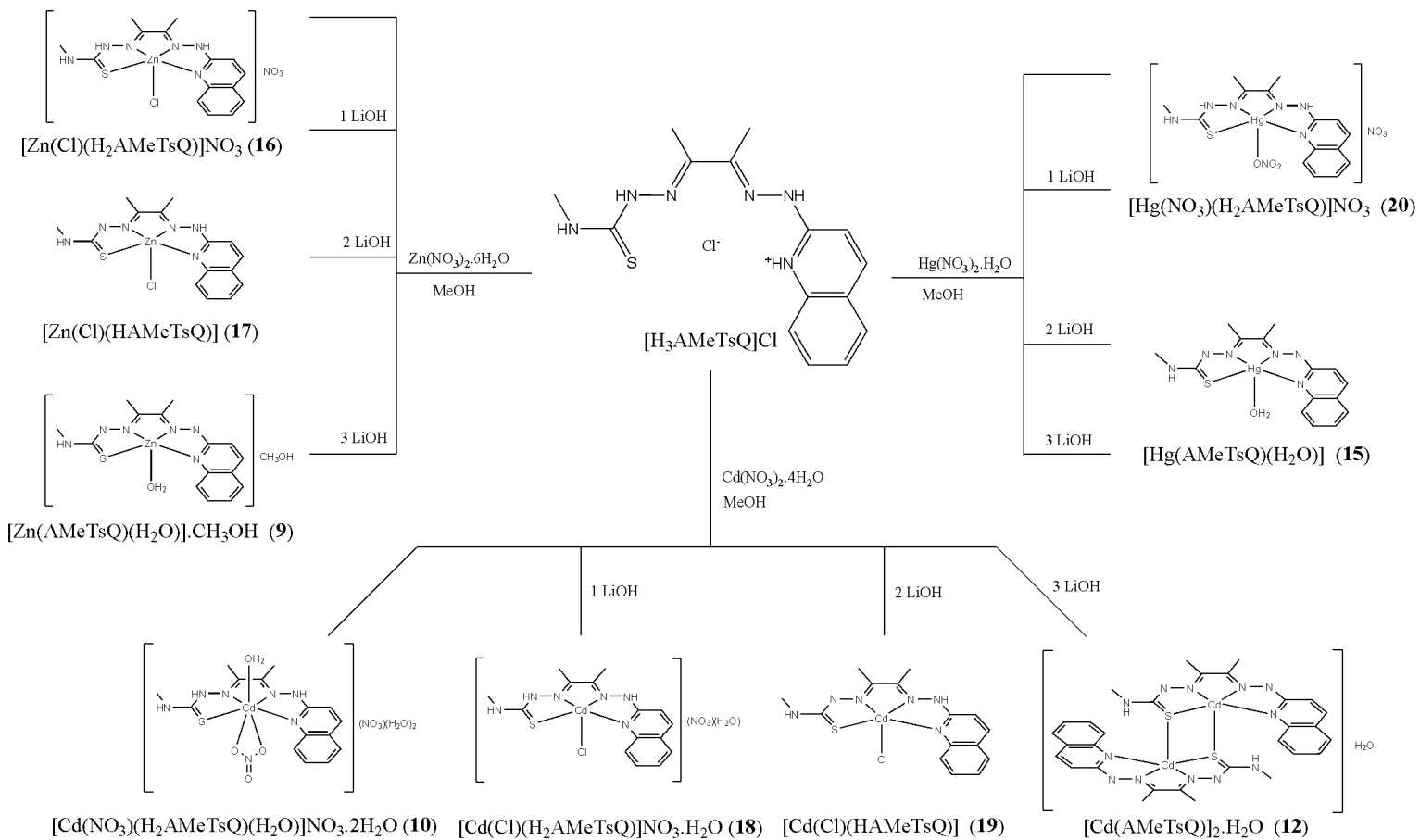


Figura 5.22. Espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de los complejos **13**, **14** y **15** (DMSO-*d*₆) y **20** (DMF + DMSO-*d*₆)

En los Esquemas 5.4 y 5.5 se recogen las reacciones estudiadas y las estructuras propuestas para los nuevos complejos.



Esquema 5.4



Esquema 5.5

6. H_2AMeTsP and $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ complexes

6.1. Synthesis

6.1.1. Complexes from H₂AMeTsP

[Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 21. A solution of 109 mg (0.38 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 5 mL of methanol was added to a suspension of 97 mg (0.38 mmol) of H₂AMeTsP in 50 mL of methanol. The solution was stirred for 24 h at room temperature and partially concentrated until a yellow solid precipitated, which was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 72% (124 mg). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by cooling the mother liquor at 4 °C.

[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)].CH₃OH 22. This compound was prepared following the same procedure described above, but with 0.56 mmol of H₂AMeTsP (140 mg) and cadmium nitrate tetrahydrate (170 mg). The yellow precipitate formed was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 74% (220 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Hg(H₂AMeTsP)(H₂O)](NO₃)₂ 23. To a suspension of 75 mg (0.28 mmol) of H₂AMeTsP in 20 mL of methanol, a suspension of 97 mg (0.28 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 82% (140 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ 24. A solution of 81 mg (0.27 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 1 mL of methanol was added to a suspension of 72 mg (0.27 mmol) of H₂AMeTsP and 11 mg (0.27 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of methanol. The solution was stirred for 4 days at room temperature and the solvent was totally evaporated. Diethyl ether was added to the oil obtained and stirred vigorously. The brown-yellow solid formed was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 72% (80 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a solution in methanol.

[Cd(NO₃)(HAMeTsP)]₂ 25. A solution of 85 mg (0.28 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 70 mg (0.26 mmol) of H₂AMeTsP and 11 mg (0.26 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of methanol. The solution was stirred for 3 days at room temperature, and then it was cooled at 4 °C until a yellow solid precipitated. The product was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*.

Yield: 88% (100 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a solution in acetonitrile.

[Hg(NO₃)(HAMeTsP)] 26. A suspension of 95 mg (0.28 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 73 mg (0.28 mmol) of H₂AMeTsP and 12 mg (0.28 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of the same solvent. The yellow suspension was stirred at room temperature for 3 h. The yellow precipitate was filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 75% (111 mg).

[Zn(AMeTsP)(H₂O)].2H₂O 27. To a suspension of 71 mg (0.27 mmol) of H₂AMeTsP and 23 mg (0.54 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of methanol, a solution of 80 mg (0.27 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 2 mL of the same solvent was added. The suspension was stirred for 5 days at room temperature. The scarce amount of solid formed was separated by filtration and discarded. Then the filtrate was partially concentrated to 10 mL and the orange solid formed was filtered off, washed with diethyl ether and dried in *vacuo*. Yield: 78% (80 mg).

[Cd(AMeTsP)]₂.2H₂O 28. A solution of 80 mg (0.26 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 70 mg (0.26 mmol) of H₂AMeTsP and 22 mg (0.52 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of methanol. The mixture was stirred for 3 days at room temperature. The orange precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 75% (115 mg).

[Hg(AMeTsP)(H₂O)] 29. To a suspension of 71 mg (0.27 mmol) of H₂AMeTsP and 23 mg (0.54 mmol) of LiOH.H₂O in 20 mL of methanol, a suspension of 93 mg (0.27 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of the same solvent was added. The mixture was stirred at room temperature for 5 h. The orange solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 91% (118 mg).

6.1.2. Complexes from [H₃AMeTsP]Cl

[Zn(Cl)₂(H₂AMeTsP)].2H₂O 30. A solution of 48 mg (0.16 mmol) of zinc nitrate hexahydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 47 mg (0.16 mmol) of [H₃AMeTsP]Cl in 10 mL of the same solvent. The suspension was stirred for 2 days at room temperature. The pale yellow precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 36% (23 mg). A yellow solid precipitated by slow evaporation of the mother liquor, which was identified as complex **21** (52%, 38 mg).

Conversion reactions

To a solution of 30 mg (0.07 mmol) of complex **21** in 8 mL of methanol, 1.5 mL (0.15 mmol) of a 0.1M solution of HCl in the same solvent was added under stirring. The pale yellow solid formed, identified as complex **30**, was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 78% (22 mg).

A volume of 0.9 mL (0.18 mmol) of a 0.2M solution of HNO₃ in methanol was added under stirring to a suspension of 30 mg (0.07 mmol) of complex **30** in 8 mL of the same solvent. The pale yellow solid formed, identified as unreacted complex **30**, was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*.

[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 31. To a suspension of 67 mg (0.22 mmol) of [H₃AMeTsP]Cl in 10 mL of methanol a solution of 68 mg (0.22 mmol) of cadmium nitrate tetrahydrate in 2 mL of methanol was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The white solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 75 % (78 mg).

[Hg(NO₃)₂(H₂AMeTsP)]NO₃ 32. A suspension of 82 mg (0.24 mmol) of mercury nitrate monohydrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 69 mg (0.23 mmol) of [H₃AMeTsP]Cl in 10 mL of methanol. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 72% (98 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

6.2. Experimental data

6.2.1. Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)	Λ_M^*
[Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 21 ZnC ₁₁ H ₁₆ N ₈ SO ₆ (453.77)	28.95 (29.12)	3.62 (3.55)	24.52 (24.69)	7.21 (7.07)	yellow	238 decom.	2.4
[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)].CH₃OH 22 CdC ₁₂ H ₂₀ N ₈ SO ₇ (532.81)	26.97 (27.05)	3.65 (3.78)	21.17 (21.03)	6.18 (6.02)	yellow	241 decom.	11.7
[Hg(H₂AMeTsP)(H₂O)](NO₃)₂ 23 HgC ₁₁ H ₁₈ N ₈ SO ₇ (606.97)	-	-	-	-	yellow	121 decom.	175.6
[Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ 24 ZnC ₁₁ H ₁₇ N ₇ SO ₄ (408.77)	32.05 (32.32)	4.10 (4.19)	23.75 (23.99)	7.60 (7.84)	brown- yellow	195 decom.	70.2
[Cd(NO₃)(HAMeTsP)]₂ 25 Cd ₂ C ₂₂ H ₃₀ N ₁₄ S ₂ O ₆ (875.52)	30.40 (30.18)	3.65 (3.45)	22.72 (22.40)	7.61 (7.32)	yellow	229 decom.	10.2
[Hg(NO₃)(HAMeTsP)] 26 HgC ₁₁ H ₁₅ N ₇ SO ₃ (525.94)	-	-	-	-	yellow	175 decom.	37.0
[Zn(AMeTsP)(H₂O)].2H₂O 27 ZnC ₁₁ H ₂₀ N ₆ SO ₃ (381.79)	34.49 (34.60)	5.26 (5.28)	21.86 (22.02)	8.19 (8.38)	orange	190 decom.	3.0
[Cd(AMeTsP)]₂.2H₂O 28 Cd ₂ C ₂₂ H ₃₂ N ₁₂ S ₂ O ₂ (785.52)	33.85 (33.64)	4.16 (4.11)	21.06 (21.40)	7.93 (8.16)	orange	239 decom.	2.8
[Hg(AMeTsP)(H₂O)] 29 HgC ₁₁ H ₁₆ N ₆ SO (480.94)	-	-	-	-	orange	150 decom.	4.1
[Zn(Cl)₂(H₂AMeTsP)].2H₂O 30 ZnC ₁₁ H ₂₀ N ₆ SCl ₂ O ₂ (436.70)	30.78 (30.97)	4.27 (4.62)	19.36 (19.24)	7.33 (7.34)	pale yellow	272 decom.	30.5
[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 31 CdC ₁₁ H ₁₆ N ₈ SO ₆ (500.77)	26.44 (26.37)	3.02 (3.22)	22.18 (22.38)	6.17 (6.39)	white	260 decom.	70.5
[Hg(NO₃)(H₂AMeTsP)]NO₃ 32 HgC ₁₁ H ₁₆ N ₈ SO ₆ (588.95)	-	-	-	-	yellow	191 decom.	85.4

Theoretical data in parentheses. *Ω⁻¹cm²ml⁻¹

Table 6.1. Elemental analysis and physical properties of the complexes

6.2.2. Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
[Zn(NO ₃) ₂ (H ₂ AMeTsP)] 21	FAB ⁺	327.0 (58%)	[Zn(HAMeTsP)] ⁺
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ AMeTsP)].CH ₃ OH 22	ESI ⁺	377.0	[Cd(HAMeTsP)] ⁺
[Hg(H ₂ AMeTsP)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ 23	ESI ⁺	465.1	[Hg(HAMeTsP)] ⁺
		926.7	[Hg ₂ (AMeTsP) ₂ +H] ⁺
[Zn(HAMeTsP)(H ₂ O)]NO ₃ 24	ESI ⁺	327.1	[Zn(HAMeTsP)] ⁺
[Cd(NO ₃)(HAMeTsP)] ₂ 25	ESI ⁺	377.0	[Cd(HAMeTsP)] ⁺
		751.0	[Cd ₂ (AMeTsP) ₂ +H] ⁺
[Hg(NO ₃)(HAMeTsP)] 26	ESI ⁺	465.1	[Hg(HAMeTsP)] ⁺
[Zn(AMeTsP)(H ₂ O)].2H ₂ O 27	ESI ⁺	327.1	[Zn(HAMeTsP)] ⁺
[Cd(AMeTsP)] ₂ .2H ₂ O 28	FAB ⁺	377.0 (100%)	[Cd(HAMeTsP)] ⁺
		750.0 (13%)	[Cd ₂ (AMeTsP) ₂ +H] ⁺
[Hg(AMeTsP)(H ₂ O)] 29	ESI ⁺	465.1	[Hg(HAMeTsP)] ⁺
[Zn(Cl) ₂ (H ₂ AMeTsP)].2H ₂ O 30	ESI ⁺	327.0	[Zn(HAMeTsP)] ⁺
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ AMeTsP)] 31	ESI ⁺	377.0	[Cd(HAMeTsP)] ⁺
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsP)]NO ₃ 32	ESI ⁺	465.1	[Hg(HAMeTsP)] ⁺

Table 6.2. Peaks observed in the mass spectra of the complexes

6.2.3. Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \text{Thioamide II} + \delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NO})$	Thioamide IV
H₂AMeTsP	3378(s), 3333(s), 3241(s)	1594(s), 1576(s), 1553(s)	-	837(w)
[H₃AMeTsP]Cl	3427(m), 3388(m), 3257(m)	1649(s), 1611(vs), 1557(s)	-	839(w)
[Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 21	3241(m), 3192(m)	1618(s), 1586(s)	1385(s)	819(w)
[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)].CH₃OH 22	3431(m), 3325(m), 3236(m), 3190(sh)	1614(m), 1577(m), 1557(m)	1384(s)	818(w)
[Hg(H₂AMeTsP)(H₂O)](NO₃)₂ 23	3440(m), 3208(m), 3171(m), 3124(sh)	1650(m), 1615(s), 1599(s), 1571(m)	1385(s)	812(w)
[Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ 24	3431(m), 3379(m), 3339(m), 3174(m)	1620(m), 1574(w), 1515(m)	1385(s)	822(w)
[Cd(NO₃)(HAMeTsP)]₂ 25	3374(m), 3233(s), 3181(m), 3112(w)	1615(s), 1578(s), 1542(m)	1394(s)	818(w)
[Hg(NO₃)(HAMeTsP)] 26	3286(m), 3174 (w)	1652(m), 1622(s), 1561(s)	1385(s)	812(w)
[Zn(AMeTsP)(H₂O)].2H₂O 27	3397(s), 3381(s), 3196(m), 3172(m)	1617(s)	-	821(m)
[Cd(AMeTsP)]₂ .2H₂O 28	3434(m), 3315(m)	1612(m), 1599(m)	-	816(w)
[Hg(AMeTsP)(H₂O)] 29	3427(m), 3310(m)	1616(m), 1600(m), 1571(w)	-	810(w)
[Zn(Cl)₂(H₂AMeTsP)].2H₂O 30	3442(m), 3309(m), 3293(m), 3219(m), 3183(m)	1647(s), 1611(s), 1570(s), 1556(s), 1514(s)	-	837(w)
[Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] 31	3357(m), 3228(m), 3183(m), 3136(m), 3114(m)	1650(s), 1615(s), 1558(s), 1516(m)	1384(s)	819(w)
[Hg(NO₃)(H₂AMeTsP)]NO₃ 32	3232(m), 3184(sh), 3112(m)	1651(s), 1616(m), 1568(s), 1523(m)	1384(vs)	825(w)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 6.3. The most characteristic infrared bands (cm⁻¹) of H₂AMeTsP, [H₃AMeTsP]Cl and their complexes

6.2.4. ¹H NMR spectroscopy

Compound	H ₃	H ₂	H ₁	H ₈	H ₆	H ₅	H ₇	H ₁₁	H ₉ , H ₁₀
H ₂ AMeTsP	10.09 1H, s	9.84 1H, s	8.28 1H, q ³ J = 4.4	8.15 1H, d ³ J = 4.8	7.66 1H, ddd ⁴ J = 1.8, ³ J = 7.0, ³ J = 8.8	7.24 1H, d ³ J = 8.4	6.82 1H, ddd ⁴ J = 1.0, ³ J = 6.1, ³ J = 6.9	3.03 3H, d ³ J = 4.5	2.20 6H, s
[H ₃ AMeTsP]Cl	11.99 1H, s	10.30 1H, s	8.46 1H, q ³ J = 4.5	8.19 1H, d ³ J = 6.2	8.12 1H, ddd ⁴ J = 1.5, ³ J = 7.2, ³ J = 8.7	7.71 1H, d ³ J = 8.9	7.14 1H, t ³ J = 6.4	3.04 3H, d ³ J = 4.5	2.38 3H, s 2.32 3H, s
21	10.53 1H, br s	10.17 1H, s	8.37 1H, br s	8.15 1H, d ³ J = 5.0	7.86 1H, t ³ J = 7.1	7.33 1H, d ³ J = 8.5	6.96 1H, t ³ J = 5.5	3.03 3H, d ³ J = 4.3	2.25 6H, s
22	10.90 1H, s	10.11 1H, s	8.44 1H, br s	8.15 1H, d ³ J = 5.4	8.03 1H, t ³ J = 7.3	7.41 1H, d ³ J = 8.8	7.08 1H, t ³ J = 6.0	3.03 3H, d ³ J = 3.7	2.50 3H, s 2.10 3H, s
23	11.66 1H, s	8.95 1H, br s	8.19 1H, br s	8.37 1H, d ³ J = 4.8	7.93 1H, t ³ J = 7.6	7.28 1H, d ³ J = 7.7	7.09 1H, t ³ J = 5.6	3.03 3H, d ³ J = 4.4	2.29 6H, s
24	11.82 1H, br s	-	7.68 1H, br s	8.05 1H, d ³ J = 5.4	7.92 1H, ddd ⁴ J = 1.6, ³ J = 7.2, ³ J = 8.7	7.11 1H, d ³ J = 8.5	7.05 1H, ddd ⁴ J = 0.9, ³ J = 5.9, ³ J = 6.8	2.89 3H, s	2.28 6H, s
25	10.78 1H, s	-	8.44 1H, br s	8.15 1H, d ³ J = 5.3	7.70 1H, t ³ J = 7.0	7.25 1H, d ³ J = 6.1	7.08 1H, t ³ J = 6.7	3.02 3H, s	2.21 6H, s
26	11.58 1H, s	-	7.76 1H, br s	8.28 1H, d ³ J = 4.9	7.94 1H, t ³ J = 7.4	7.29 1H, d ³ J = 7.5	7.09 1H, t ³ J = 5.3	2.91 3H, br s	2.29 6H, s
27	-	-	7.17 1H, br s	7.67 1H, d ³ J = 4.5	7.52 1H, t ³ J = 6.9	6.78 1H, d ³ J = 8.3	6.58 1H, t ³ J = 5.6	2.84 3H, d ³ J = 4.7	2.19 6H, s
28	-	-	6.61 1H, q ³ J = 4.7	7.71 1H, d ³ J = 4.5	7.17 1H, ddd ⁴ J = 1.6, ³ J = 6.6, ³ J = 8.4	6.48 1H, d ³ J = 8.7	6.16 1H, t ³ J = 6.0	2.79 3H, d ³ J = 4.7	2.18 3H, s 2.13 3H, s
29	-	-	7.15 2H, m	7.61 1H, d ³ J = 6.0	7.15 2H, m	6.58 1H, d ³ J = 8.6	6.18 1H, t ³ J = 5.4	2.83 3H, d ³ J = 4.6	2.15 6H, s
30	11.46 1H, s	10.30 1H, s	8.45 1H, q ³ J = 4.5	8.14 2H, m		7.48 1H, d ³ J = 8.8	7.16 1H, t ³ J = 6.6	3.04 3H, d ³ J = 4.5	2.33 3H, s 2.32 3H, s
31	11.46 1H, s	10.31 1H, s	8.46 1H, q ³ J = 4.5	8.14 2H, m		7.47 1H, d ³ J = 8.8	7.16 1H, t ³ J = 6.6	3.04 3H, d ³ J = 4.5	2.33 3H, s 2.31 3H, s
32	11.56 1H, s	10.81 1H, s	9.03 1H, s	8.20 2H, m		7.50 1H, s	7.20 1H, s	3.14 3H, s	2.40 3H, s 2.35 3H, s

Table 6.4. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) of H₂AMeTsP, [H₃AMeTsP]Cl and their complexes in DMSO-*d*₆

6.2.5. ¹³C NMR spectroscopy

Compound	C=S	C=N	C ₄	C ₈	C ₆	C ₇	C ₅	C ₁₁	C ₉ + C ₁₀
H ₂ AMeTsP ^a	178.8	148.6, 147.8	155.1	144.5	140.7	116.1	109.5	31.7	12.0
H ₂ AMeTsP ^b	176.6	149.1, 147.4	157.2	144.8	141.8	116.2	107.1	32.4	13.7, 12.6
[H ₃ AMeTsP]Cl ^a	179.1	151.1, 147.7	153.6	144.6	138.7	116.0	112.9	31.8	13.1, 12.4
21 ^a	179.0	148.4	154.1	143.6	141.6	116.3	110.2	31.7	12.0
21 ^b	179.3	148.8, 145.7	152.1	143.0	140.0	119.2	111.0	34.4, 30.1	13.8, 13.0
22 ^a	178.8	151.2, 147.8	152.7	144.2	139.5	116.2	112.3	31.7	12.5, 12.1
22 ^b	180.1	149.8, 147.1	154.4	144.9	142.1	119.6	113.2	33.1	15.4
23 ^b	170.0	151.7, 150.6	155.6	146.9	143.2	119.2	116.2	33.4	15.7, 13.9
24 ^a	176.3	146.5, 145.1	153.7	143.7	142.1	117.8	111.7	30.1	14.0
25 ^b	176.7 168.5	152.1, 149.2	165.3	147.0	140.5	116.7	114.7	31.4	16.9, 13.8
26 ^b	170.2	152.2, 149.8	162.9	148.3	143.3	140.3	114.2	29.3	13.8, 12.9
27 ^b	183.5	152.2	162.1	143.9	139.1	120.8	113.5	31.9	16.2, 13.7
28 ^a	172.5	150.1, 148.1	163.4	137.3	124.4	117.2	109.9	29.7	15.0, 13.6
28 ^b	163.6	155.2, 148.1	160.5	139.7	138.0	116.1	109.5	29.3	15.9, 14.5
29 ^b	169.9	159.3, 154.0	161.5	149.0	139.6	117.4	108.8	29.3	16.6, 14.6
30 ^a	179.0	150.5, 147.5	154.0	145.1	138.2	116.1	113.1	31.8	12.8, 12.3
31 ^a	179.0	150.4, 147.6	154.0	145.2	138.2	116.1	113.2	31.8	12.8, 12.3
32 ^b	170.7	149.5	153.7	146.4	139.1	115.6	113.7	32.6	13.4, 12.2

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS**Table 6.5.** Chemical shifts (ppm) of H₂AMeTsP, [H₃AMeTsP]Cl and their complexes

6.2.6. ¹¹³Cd NMR and ¹⁹⁹Hg NMR spectroscopy

Compound	¹¹³ Cd	¹⁹⁹ Hg
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ AMeTsP)].CH ₃ OH ^b 22	88.6	
[Cd(NO ₃)(H ₂ AMeTsP)] ₂ ^b 25	198.7, 175.3	
[Cd(AMeTsP)] ₂ .2H ₂ O ^b 28	471.9	
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ AMeTsP)] 31 ^b	294.2	
[Hg(H ₂ AMeTsP)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ ^a 23		-1232.1
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsP)] ^a 26		-1209.3
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsP)]NO ₃ 32 ^a		-1222.0

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 6.6. Signals (ppm) observed in the ¹¹³Cd and ¹⁹⁹Hg NMR spectra of cadmium and mercury complexes

6.3. Discusión de resultados

Las reacciones se han llevado a cabo mezclando disoluciones de los nitratos de zinc, cadmio y mercurio con H₂AMeTsP en metanol con relación ligando:metal 1:1. Se ha estudiado la importancia de la basicidad del medio trabajando en presencia de hidróxido de litio, en proporciones ligando:LiOH.H₂O 1:1 y 1:2. La variación de estas relaciones provoca la formación de complejos en los que el ligando actúa como molécula neutra o como ligando mono o dianiónico.

Los datos analíticos indican que en todos los complejos la relación ligando:metal es 1:1 (Tabla 6.1). En ausencia de hidróxido de litio se obtienen los complejos **21**, **22** y **23**, que contienen dos grupos nitrato y por tanto el ligando neutro. En presencia de hidróxido de litio se aíslan los complejos **24**, **25** y **26** ó **27**, **28** y **29**, trabajando con relaciones 1:1 y 1:2 respectivamente. Los análisis de los primeros muestran la presencia de un grupo nitrato y el ligando actuando como monoanión, mientras que los datos de los complejos **27-29** confirman la ausencia de nitratos y el ligando como dador dianiónico.

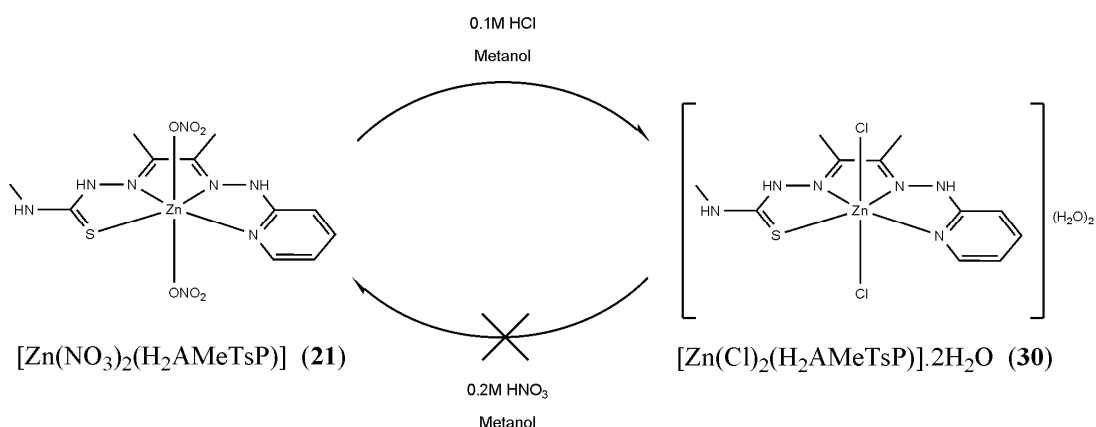
Las medidas de conductividad molar en DMF (Tabla 6.1) indican que son compuestos moleculares, por lo que los grupos nitratos están coordinados a los centros metálicos, excepto los complejos **23** y **24**, que son electrolitos 1:2 y 1:1 respectivamente [1].

Dado que la reactividad de la base de Schiff asimétrica derivada de diacetil, 4-metil-3-tiosemicarbazida y 2-hidrazinoquinolina, depende, especialmente en los derivados de zinc, de si el producto de partida es la molécula neutra o su cloruro, se han ensayado las

correspondientes reacciones con el cloruro de diacetil-2-(4-metil-3-tiosemicarbazona)-3(2-hidrazonapiridinio), [H₃AMeTsP]Cl, en ausencia de hidróxido de litio. Los resultados ponen de manifiesto que también con el derivado de piridina la reactividad depende de en qué forma se encuentre el ligando, lo que permite obtener tres nuevos complejos, **30**, **31** y **32**. Los tres muestran una relación ligando:metal 1:1 y tienen dos aniones, por lo que el ligando estaría neutro. Las medidas de conductividad molar en DMF indican que en **30** los aniones están enlazados al zinc y que los complejos **31** y **32** son electrolitos 1:1 [1]. A la vista del resto de datos se propone para el complejo **31** una estructura en la que los dos grupos nitrato están enlazados al metal, siendo por tanto una especie molecular, aunque en DMF se produce la parcial solvolisis de los mismos.

El resultado menos esperado se produce en la reacción con nitrato de zinc, de la que se obtienen dos sólidos que se separan fácilmente por su diferente solubilidad en metanol. Los datos del primero que se aísla corresponden a un complejo que contiene dos cloruros en lugar de dos nitratos, mientras que los del compuesto que se obtiene a partir del filtrado coinciden exactamente con los del complejo **21** sintetizado a partir del ligando en su forma neutra. Este resultado puede explicarse por la gran afinidad que posee el zinc(II) por enlazarse al ión cloruro, como se ha puesto de manifiesto en las reacciones con el derivado iónico de quinolina.

Asimismo, se ha estudiado la posible conversión de los complejos de zinc (Esquema 6.1). Se ha disuelto el complejo con dos nitratos **21** en metanol y se le ha añadido la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico diluido en metanol. Inmediatamente se forma un sólido cuyos análisis y datos espectroscópicos son idénticos a los del complejo **30**, es decir, se produce la sustitución de los dos nitratos por cloruros. También se ha ensayado la reacción inversa, a una suspensión del complejo con dos cloruros **30** se le ha añadido ácido nítrico diluido en metanol en cantidad estequiométrica, recuperándose el producto de partida, lo que pone de manifiesto que el complejo con dos cloruros es mucho más estable en las condiciones ensayadas.



Esquema 6.1. Reacciones de conversión entre los complejos **21** y **30**

6.3.1. Difracción de rayos-X

En la parte experimental se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento de los complejos **21-25** y **32** (Tabla VI). En todos los complejos el ligando se comporta, al menos, como quelato tetradentado N₃S, con formación de tres anillos de cinco miembros, que confieren una elevada estabilidad a los complejos. Las distancias de enlace más importantes del ligando en los complejos se muestran en la Tabla 6.7. Todos ellos muestran estructuras monómeras, excepto el complejo de cadmio **25**, que es un dímero con el ligando actuando además como puente entre los dos iones metálicos a través del átomo de azufre.

	21	22	23.1/2H₂O	24	25	32
C(1)-S(1)	1.703(4)	1.698(3)	1.730(4)	1.741(2)	1.751(8)	1.709(6)
S(2)-C(12)	1.708(4)					
C(1)-N(2)	1.372(5)	1.367(4)	1.354(5)	1.333(3)	1.302(10)	1.354(7)
C(12)-N(10)	1.370(5)					
C(1)-N(1)	1.326(5)	1.324(4)	1.304(5)	1.337(3)	1.350(10)	1.300(7)
N(9)-C(12)	1.325(5)					
N(2)-N(4)	1.360(4)	1.357(4)	1.358(5)	1.363(3)	1.386(9)	1.343(5)
N(10)-N(12)	1.355(5)					
C(2)-N(4)	1.284(5)	1.290(4)	1.273(5)	1.292(3)	1.283(10)	1.285(7)
C(13)-N(12)	1.286(5)					
C(3)-N(5)	1.283(5)	1.291(4)	1.277(5)	1.286(3)	1.289(10)	1.275(7)
C(14)-N(13)	1.277(5)					
N(3)-N(5)	1.342(4)	1.361(4)	1.353(5)	1.345(3)	1.353(8)	1.361(6)
N(11)-N(13)	1.354(4)					
N(3)-C(4)	1.388(5)	1.388(4)	1.369(5)	1.385(3)	1.370(11)	1.375(7)
N(11)-C(15)	1.389(5)					
C(4)-N(6)	1.350(5)	1.336(4)	1.352(5)	1.342(3)	1.327(10)	1.338(7)
C(15)-N(14)	1.379(5)					

Tabla 6.7. Distancias de enlace (Å) seleccionadas del esqueleto orgánico en los complejos **21-25** y **32**

Las estructuras muestran la versatilidad de los grupos NO₃⁻: como contraiones en los complejos **23** y **24**, como ligandos monodentados en el complejo **21** y como bidentados en los complejos de cadmio **22** y **25**. Además, en el complejo **32** actúa simultáneamente como contraión y como ligando monodentado. Este variado comportamiento afecta al índice de coordinación de los centros metálicos, que va desde cinco en el complejo de mercurio **23** hasta ocho en el de cadmio **22**, pasando por el zinc hexacoordinado en el complejo **21**, y siete en el complejo dinuclear de cadmio **25**.

La unidad asimétrica del complejo **21** está formada por dos unidades de [Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] cristalográficamente distintas, aunque no hay diferencias significativas en las longitudes y ángulos de enlace (Tablas 6.7 y 6.8), por lo que en la Figura 6.1 sólo se muestra una de las moléculas. El zinc tiene una geometría octaédrica distorsionada formada por el ligando tetradentado y los dos nitratos monodentados en las posiciones axiales. El esqueleto del ligando es prácticamente plano con una desviación máxima del plano medio para el C(1) de -0.027 Å. La principal diferencia entre las dos unidades está en los enlaces de hidrógeno que forman (Tabla 6.9). En la molécula que contiene el Zn(1), se forman cadenas en el plano *ab*, mientras que la que contiene el Zn(2) forma cadenas infinitas a lo largo de la dirección (1, 1, 0).

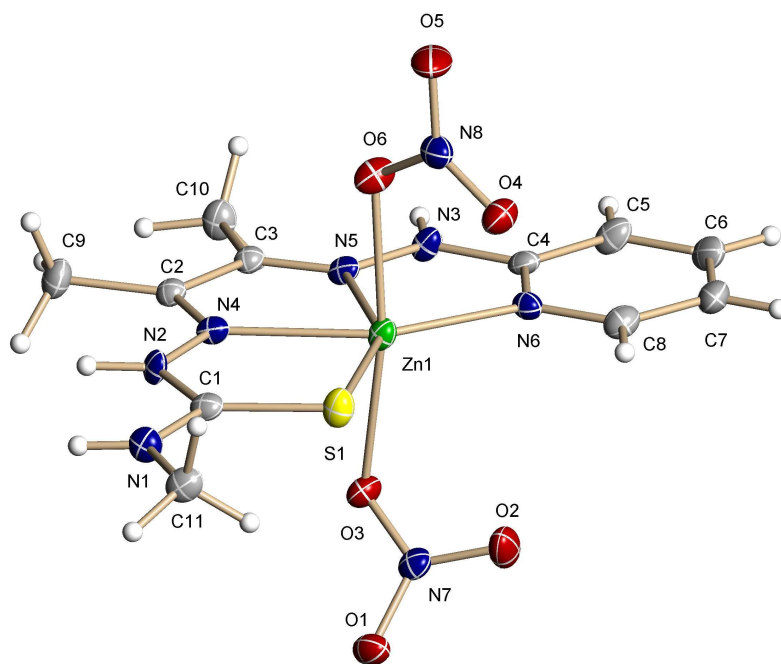


Figura 6.1. Estructura molecular del complejo **21**. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Zn(1)-N(6)	2.091(3)	Zn(2)-N(14)	2.113(3)
Zn(1)-N(5)	2.139(3)	Zn(2)-N(13)	2.136(3)
Zn(1)-O(6)	2.160(3)	Zn(2)-O(7)	2.181(3)
Zn(1)-N(4)	2.186(3)	Zn(2)-N(12)	2.189(3)
Zn(1)-O(3)	2.251(3)	Zn(2)-O(10)	2.251(3)
Zn(1)-S(1)	2.3618(11)	Zn(2)-S(2)	2.3682(12)
N(6)-Zn(1)-N(5)	76.57(12)	N(14)-Zn(2)-N(13)	77.08(13)
N(6)-Zn(1)-O(6)	90.80(12)	N(14)-Zn(2)-O(7)	88.93(12)
N(5)-Zn(1)-O(6)	85.73(11)	N(13)-Zn(2)-O(7)	85.08(11)
N(6)-Zn(1)-N(4)	147.56(12)	N(14)-Zn(2)-N(12)	148.13(14)
N(5)-Zn(1)-N(4)	71.01(12)	N(13)-Zn(2)-N(12)	71.10(12)
O(6)-Zn(1)-N(4)	88.00(11)	O(7)-Zn(2)-N(12)	90.08(12)
N(6)-Zn(1)-O(3)	94.04(11)	N(14)-Zn(2)-O(10)	92.36(12)
N(5)-Zn(1)-O(3)	86.26(11)	N(13)-Zn(2)-O(10)	85.65(11)
O(6)-Zn(1)-O(3)	169.43(10)	O(7)-Zn(2)-O(10)	170.12(11)
N(4)-Zn(1)-O(3)	82.88(11)	N(12)-Zn(2)-O(10)	83.65(11)
N(6)-Zn(1)-S(1)	130.55(9)	N(14)-Zn(2)-S(2)	130.38(11)
N(5)-Zn(1)-S(1)	152.84(9)	N(13)-Zn(2)-S(2)	152.44(9)
O(6)-Zn(1)-S(1)	94.11(8)	O(7)-Zn(2)-S(2)	96.36(8)
N(4)-Zn(1)-S(1)	81.84(9)	N(12)-Zn(2)-S(2)	81.36(9)
O(3)-Zn(1)-S(1)	89.87(8)	O(10)-Zn(2)-S(2)	90.27(8)

Tabla 6.8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **21**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(11)-H(11)...O(7)#1	0.88	2.18	2.895(4)	138.4
N(10)-H(10)...O(12)#2	0.88	2.06	2.922(5)	165.0
N(9)-H(9)...O(10)#2	0.88	2.11	2.891(5)	147.2
N(3)-H(3)...O(6)#3	0.88	2.25	2.951(4)	135.9
N(2)-H(2)...O(1)#4	0.88	2.01	2.870(4)	166.3
N(1)-H(1)...O(3)#4	0.88	2.06	2.882(4)	154.7

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+2, -y, -z; #2 -x+1, -y+1, -z; #3 -x, -y+1, -z+1; #4 -x+1, -y, -z+1

Tabla 6.9. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **21**

En el complejo [Cd(NO₃)₂(H₂AMeTsP)].CH₃OH **22** el cadmio está coordinado a un ligando tetradentado y a dos grupos nitrato bidentados en un entorno dodecaédrico distorsionado (Figura 6.2). Aunque el ligando también es neutro y las distancias y ángulos de enlace son muy similares a los del complejo **21** (Tabla 6.7), es mucho menos plano, siendo la desviación máxima con respecto al plano medio de 0.057 Å para el N(2) y con el átomo de azufre 0.34 Å por debajo del plano. Los anillos quelato formados por los grupos nitrato son ligeramente asimétricos (Tabla 6.10). Los enlaces de hidrógeno entre el N(1) y el N(2) con el O(4) forman dímeros que están unidos mediante enlaces de hidrógeno entre el N(3) y la

molécula de metanol, que a su vez actúa como dador para formar otro enlace de hidrógeno con el O(2), dando lugar a cadenas en la dirección (1, 0, 1) (Tabla 6.11).

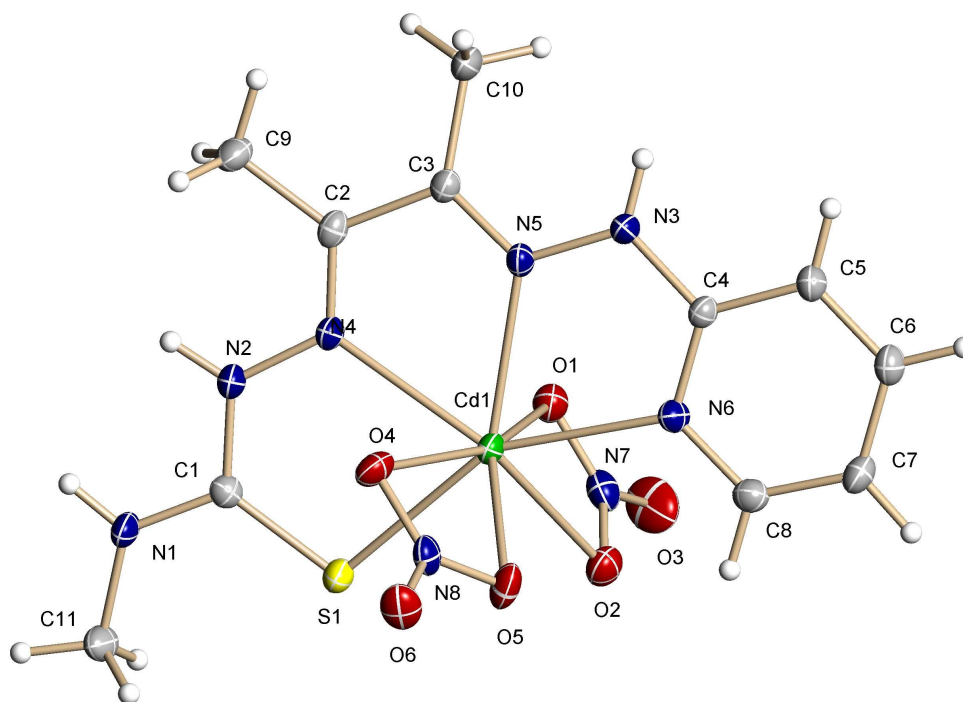


Figura 6.2. Estructura molecular del complejo **22**. La molécula de metanol ha sido omitida para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Cd(1)-N(6)	2.351(3)	Cd(1)-O(1)	2.441(2)
Cd(1)-N(5)	2.360(3)	Cd(1)-O(2)	2.556(2)
Cd(1)-N(4)	2.416(3)	Cd(1)-O(4)	2.587(2)
Cd(1)-O(5)	2.434(2)	Cd(1)-S(1)	2.6078(9)
N(6)-Cd(1)-N(5)	68.69(9)	O(1)-Cd(1)-O(2)	51.58(8)
N(6)-Cd(1)-N(4)	134.51(9)	N(6)-Cd(1)-O(4)	106.10(8)
N(5)-Cd(1)-N(4)	65.82(9)	N(5)-Cd(1)-O(4)	90.31(8)
N(6)-Cd(1)-O(5)	80.17(9)	N(4)-Cd(1)-O(4)	74.63(8)
N(5)-Cd(1)-O(5)	120.25(9)	O(5)-Cd(1)-O(4)	50.84(7)
N(4)-Cd(1)-O(5)	123.70(8)	O(1)-Cd(1)-O(4)	163.11(7)
N(6)-Cd(1)-O(1)	87.79(8)	O(2)-Cd(1)-O(4)	139.97(8)
N(5)-Cd(1)-O(1)	85.81(9)	N(6)-Cd(1)-S(1)	151.43(7)
N(4)-Cd(1)-O(1)	88.81(8)	N(5)-Cd(1)-S(1)	139.28(7)
O(5)-Cd(1)-O(1)	143.67(8)	N(4)-Cd(1)-S(1)	73.73(7)
N(6)-Cd(1)-O(2)	77.19(8)	O(5)-Cd(1)-S(1)	85.93(6)
N(5)-Cd(1)-O(2)	126.01(9)	O(1)-Cd(1)-S(1)	88.86(6)
N(4)-Cd(1)-O(2)	131.72(8)	O(2)-Cd(1)-S(1)	78.55(6)
O(5)-Cd(1)-O(2)	92.20(8)	O(4)-Cd(1)-S(1)	83.38(6)

Tabla 6.10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **22**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(7)-H(7A)...O(2)#1	0.84	2.00	2.803(3)	160.3
N(1)-H(1)...O(4)#2	0.88	2.20	2.981(4)	148.1
N(3)-H(3)...O(7)#3	0.88	2.14	2.832(4)	135.3
N(2)-H(2)...O(4)#2	0.88	2.07	2.852(4)	148.1

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 x, y+1, z; #2 -x+2, -y, -z; #3 -x+1, y-1/2, -z+1/2

Tabla 6.11. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **22**

La estructura cristalina del complejo **23.1/2H₂O** consiste en una unidad [Hg(H₂AMeTsP)(H₂O)]²⁺, dos grupos nitrato y media molécula de agua. En el catión el átomo de mercurio está coordinado al ligando neutro y a una molécula de agua en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada (Figura 6.3) con $\tau = 0.21$ [30]. La distancia del enlace C-S es la más larga encontrada en los complejos con el ligando neutro, debido a la gran fortaleza del enlace entre el átomo de azufre y el mercurio, que es incluso más corto que los enlaces formados con los nitrógenos imínicos N(4) y N(5) (Tabla 6.12). El ligando está ligeramente doblado, con el átomo de azufre fuera del plano definido por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el mercurio 0.17 Å por encima del plano medio. Los grupos nitrato están unidos por enlaces de hidrógeno con los cationes y el agua de cristalización (Tabla 6.13) formando una red tridimensional.

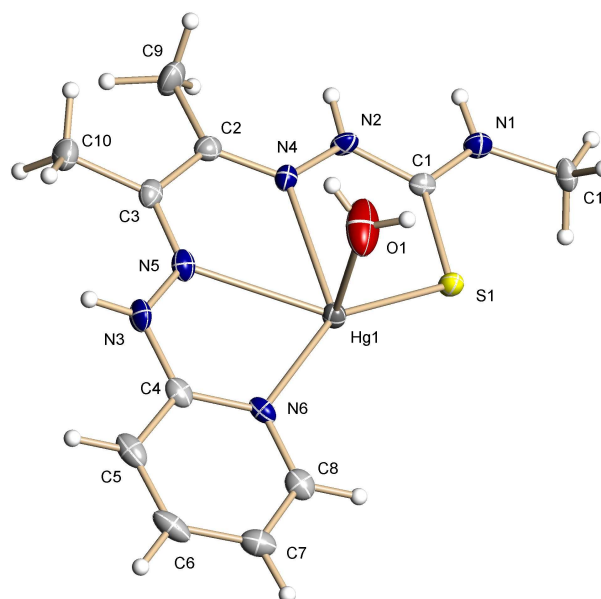


Figura 6.3. Estructura molecular del complejo **23.1/2H₂O**. Se han omitido por claridad los contraiones y la molécula de agua. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Hg(1)-N(6)	2.217(3)	Hg(1)-O(1)	2.459(4)
Hg(1)-S(1)	2.3895(11)	Hg(1)-N(4)	2.493(3)
Hg(1)-N(5)	2.445(3)		
N(6)-Hg(1)-S(1)	149.65(9)	N(5)-Hg(1)-O(1)	82.53(12)
N(6)-Hg(1)-N(5)	69.92(12)	N(6)-Hg(1)-N(4)	131.90(12)
S(1)-Hg(1)-N(5)	137.04(9)	S(1)-Hg(1)-N(4)	76.15(8)
N(6)-Hg(1)-O(1)	88.24(14)	N(5)-Hg(1)-N(4)	62.04(11)
S(1)-Hg(1)-O(1)	106.50(10)	O(1)-Hg(1)-N(4)	87.97(14)

Tabla 6.12. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **23.1/2H₂O**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
O(8)-H(8A)...O(6)#2	0.88(8)	2.11(7)	2.795(9)	134(8)
O(1)-H(1A)...O(8)#3	0.793(19)	1.75(2)	2.535(8)	171(5)
O(1)-H(1B)...O(2)#4	0.82	2.19	3.006(6)	173.1
N(1)-H(1)...O(6)#2	0.88	1.95	2.810(5)	166.9
N(3)-H(3)...O(3)#5	0.88	2.21	3.046(6)	158.9
N(2)-H(2)...O(5)#2	0.88	1.97	2.840(5)	168.8

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #2 x, y, z+1; #3 x, y+1, z;

#4 -x+1, -y+2, -z+1; #5 -x+2, -y+2, -z+1

Tabla 6.13. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **23.1/2H₂O**

La unidad asimétrica del complejo **24** está formada por un catión [Zn(HAMeTsP)(H₂O)]⁺ y un grupo nitrato. Dentro del catión, el zinc está pentacoordinado por un ligando tetradentado y una molécula de agua en una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada (Figura 6.4, Tabla 6.14) con un valor de $\tau = 0.086$. La desprotonación del ligando con un equivalente de base ocurre sólo en la rama tiosemicarbazona, mientras que el hidrógeno ácido del brazo hidrazonapiridina se mantiene. El átomo de azufre está de nuevo fuera del plano formado por el esqueleto del ligando y el zinc está alejado 0.39 Å del plano medio. Existe una compleja red de enlaces de hidrógeno que involucra los grupos amino y nitrato (Tabla 6.15), dando lugar a una arquitectura 3D.

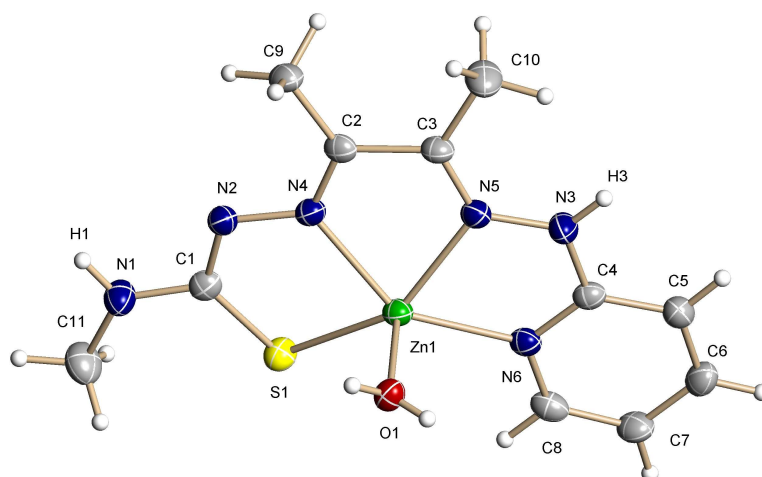


Figura 6.4. Estructura molecular del complejo [Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ **24**. Se ha omitido el contraión para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Zn(1)-O(1)	1.9974(18)	Zn(1)-N(5)	2.109(2)
Zn(1)-N(6)	2.082(2)	Zn(1)-S(1)	2.3241(7)
Zn(1)-N(4)	2.0985(19)		
O(1)-Zn(1)-N(6)	98.64(8)	N(4)-Zn(1)-N(5)	73.97(8)
O(1)-Zn(1)-N(4)	102.00(8)	O(1)-Zn(1)-S(1)	103.36(6)
N(6)-Zn(1)-N(4)	145.49(8)	N(6)-Zn(1)-S(1)	118.93(6)
O(1)-Zn(1)-N(5)	98.75(8)	N(4)-Zn(1)-S(1)	82.69(6)
N(6)-Zn(1)-N(5)	75.78(8)	N(5)-Zn(1)-S(1)	150.65(6)

Tabla 6.14. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **24**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(3)#1	0.88(3)	2.13(3)	2.925(3)	152(2)
N(3)-H(3)...O(4)#2	0.88(3)	2.01(3)	2.878(3)	171(3)
O(1)-H(1A)...O(2)#3	0.770(17)	1.907(17)	2.674(3)	173(3)
O(1)-H(1B)...N(2)#4	0.78(3)	1.92(3)	2.699(3)	176(3)

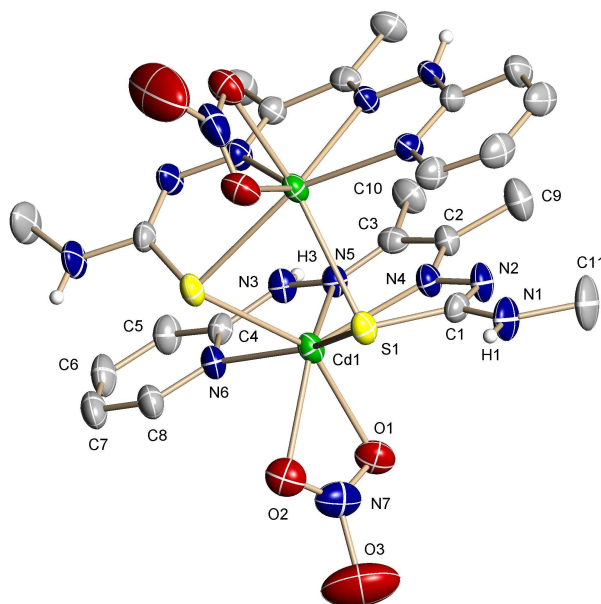
Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+3/2, y-1/2, -z+1/2;

#2 -x+1, -y+2, -z+1; #3 x+1/2, -y+3/2, z-1/2; #4 -x+2, -y+1, -z

Tabla 6.15. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **24**

La estructura cristalina del complejo **25** se basa en moléculas centrosimétricas de [Cd(NO₃)(HAMeTsP)]₂ en las que los centros metálicos tienen un entorno heptacoordinado formado por el ligando tetradentado, un nitrato bidentado y el azufre de un ligando vecino, que hace de puente entre dos cadmios formando una estructura dinuclear (Figura 6.5). La geometría de ambos iones cadmio puede describirse como un octaedro truncado con el plano ecuatorial formado por el ligando tetradentado monodesprotonado. Como en el complejo **24**,

el brazo tiosemicarbazona está desprotonado. En este complejo el ligando se desvía bastante de la planaridad debido a los puentes azufre, con una desviación máxima de 0.14 Å con respecto del plano medio para el N(2) y con el átomo de azufre 0.74 Å por debajo de este plano. El enlace puente Cd-S es mucho más largo que el otro enlace Cd-S (Tabla 6.16), en cambio las distancias Cd-N son muy similares, al igual que las distancias Cd-O. Los enlaces de hidrógeno entre el N(3) con el O(1) y el N(1) con el S(1) (Tabla 6.17) forman cadenas a lo largo del eje *a*.



D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3)...O(1)#2	0.79(6)	2.14(6)	2.879(9)	156(6)
N(1)-H(1)...S(1)#3	0.86	2.62	3.424(9)	156.2

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #2 -x+3/2, -y+1/2, -z+2;

#3 -x+1, -y+1, -z+1

Tabla 6.17. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **25**

La estructura cristalina del complejo **32** muestra que está formado por cationes [Hg(NO₃)(H₂AMeTsP)]⁺ e iones NO₃⁻. En el catión, el mercurio está unido a un ligando neutro, así como a un ión nitrato monodentado, en una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada (Figura 6.6), con un valor de $\tau = 0.275$. El ligando está ligeramente doblado, con el azufre 0.19 Å por encima del plano medio formado por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6) y con el mercurio prácticamente en el plano (0.028 Å por encima del mismo). Al igual que ocurría en el complejo **23**, el enlace Hg-S es muy fuerte (Tabla 6.18). Las moléculas se unen mediante una red de enlaces de hidrógeno entre los tres grupos NH y los dos nitratos, que dan lugar a la formación de cadenas a lo largo del eje *b* (Tabla 6.19).

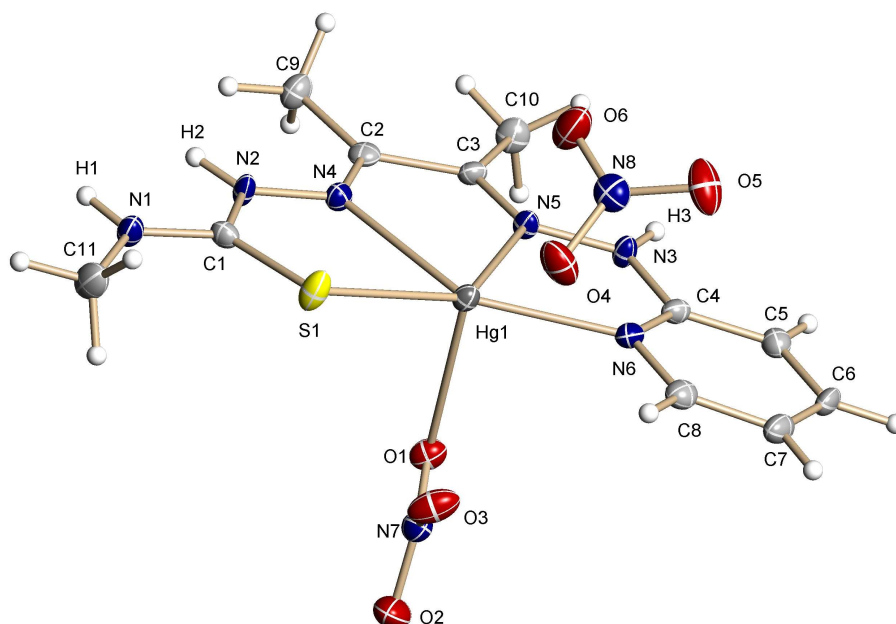


Figura 6.6. Estructura molecular del complejo **32**. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Hg(1)-N(6)	2.210(4)	Hg(1)-O(1)	2.591(4)
Hg(1)-N(5)	2.445(4)	Hg(1)-S(1)	2.3684(14)
Hg(1)-N(4)	2.553(4)		
N(6)-Hg(1)-N(4)	131.58(15)	N(5)-Hg(1)-O(1)	82.12(13)
N(6)-Hg(1)-N(5)	69.92(15)	N(6)-Hg(1)-S(1)	153.01(12)
N(4)-Hg(1)-N(5)	61.66(14)	N(4)-Hg(1)-S(1)	75.12(10)
N(6)-Hg(1)-O(1)	85.84(12)	N(5)-Hg(1)-S(1)	136.53(10)
N(4)-Hg(1)-O(1)	87.51(12)	O(1)-Hg(1)-S(1)	101.27(9)

Tabla 6.18. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **32**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(6)#1	0.88	1.93	2.756(6)	154.8
N(2)-H(2)...O(5)#1	0.88	2.05	2.906(6)	162.8
N(3)-H(3)...O(1)#2	0.88	2.02	2.814(6)	148.8

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2;
#2 -x, -y+1, -z

Tabla 6.19. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **32**

6.3.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos (Tabla 6.2) muestran el pico correspondiente al ión [M(HAMeTsP)]⁺, confirmando la estequiometría propuesta. Además, en el espectro de los complejos **25** y **28** se observa un pico correspondiente al ión [Cd₂(AMeTsP)₂+H]⁺, que está de acuerdo con la estructura dimérica propuesta. Las distribuciones isotópicas de todos los picos coinciden con las teóricas (Figura 6.7).

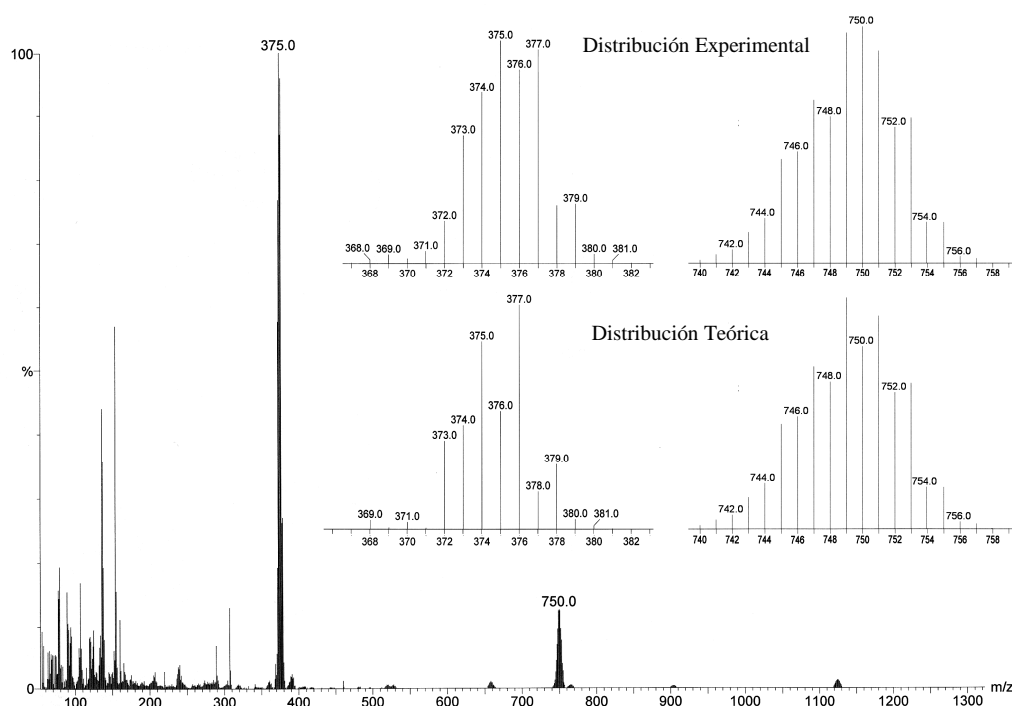


Figura 6.7. Espectro FAB⁺ de [Cd(AMeTsP)]₂·2H₂O **28**

6.3.3. Espectroscopia infrarroja

El desplazamiento en los espectros de infrarrojo de todos los complejos de la banda $\nu(\text{CS})$ a menores frecuencias respecto del ligando libre, sugiere la coordinación del grupo tioamida [10]. Sin embargo, las bandas $\nu(\text{CN})$ se ven menos afectadas, aunque las estructuras cristalinas de los complejos **21-25** y **32** confirman la coordinación de dichos grupos a los centros metálicos. Los espectros de los complejos **21-26**, **31** y **32** muestran bandas alrededor de 1385 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos NO_3^- . A modo de ejemplo se muestran los espectros de IR de un complejo con dos grupos nitratos coordinados, otro con el ligando monodesprotonado y un nitrato fuera de la esfera de coordinación, y otro con el ligando totalmente desprotonado. (Figuras 6.8, 6.9 y 6.10 respectivamente)

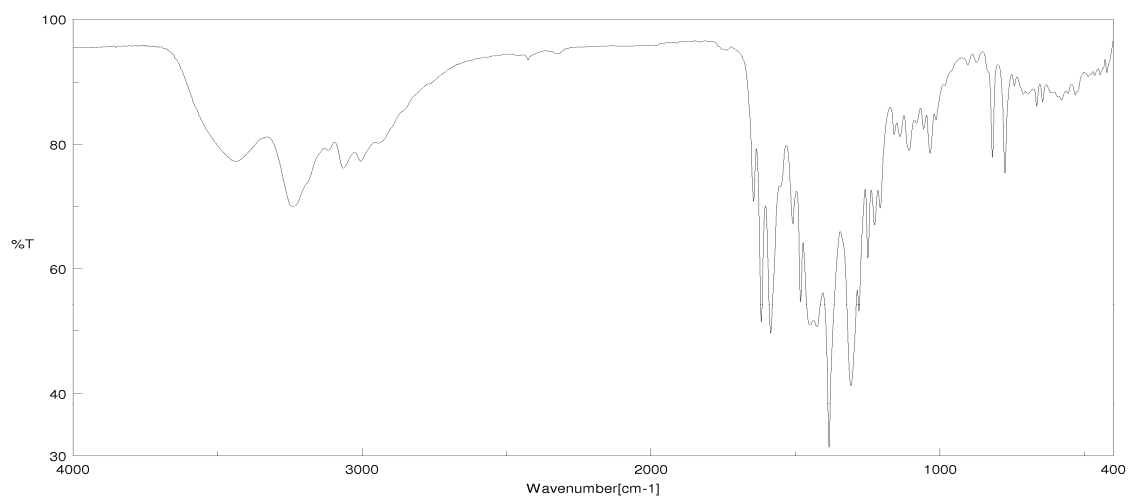


Figura 6.8. Espectro de IR de [Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] **21**

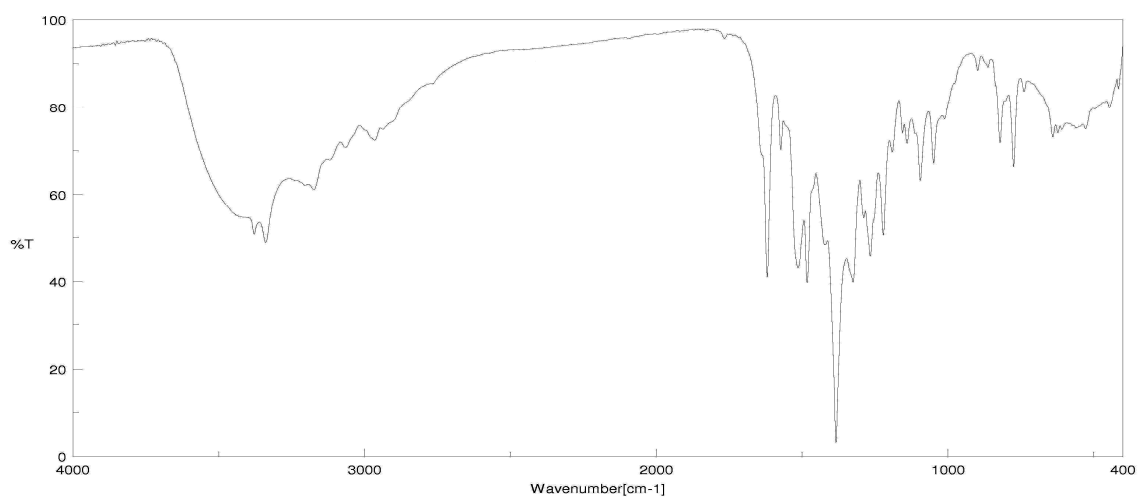


Figura 6.9. Espectro de IR de [Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ **24**

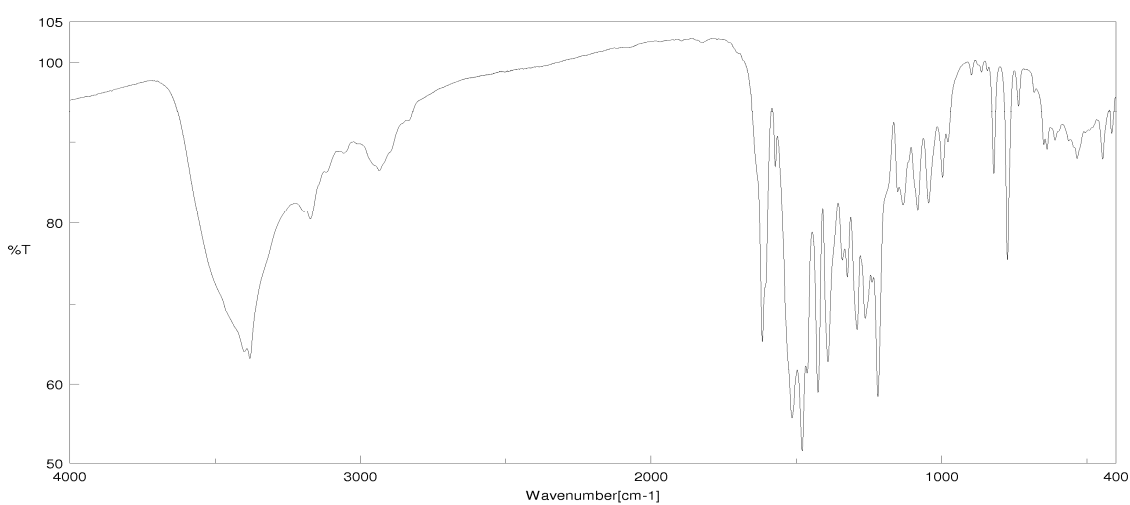


Figura 6.10. Espectro de IR de [Zn(AMeTsP)(H₂O)].2H₂O **27**

6.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de ¹H RMN de todos los complejos confirman el grado de desprotonación del ligando (Tabla 6.4). Los espectros de los complejos **21**, **22**, **23**, **30**, **31** y **32** muestran dos señales correspondientes a los hidrógenos ácidos de los grupos amina (Figura 6.11), por lo que el ligando actúa como molécula neutra. Al igual que ocurría con los complejos derivados de [H₃AMeTsQ]Cl, en los complejos obtenidos a partir de [H₃AMeTsP]Cl se observa la desaparición del hidrógeno unido al nitrógeno de la piridina. Los espectros de **24**, **25** y **26** no muestran la señal del hidrógeno ácido de la rama tiosemicarbazona (Figura 6.12), lo que indica que el ligando está monodesprotonado. Por último, la ausencia de señales asignables a los hidrógenos ácidos en los espectros de los complejos **27**, **28** y **29**, confirma que el ligando está bidesprotonado (Figura 6.13). En todos los complejos la señal correspondiente al hidrógeno ácido de la rama hidrazonapiridina (H₃) se ha desplazado a campo bajo con respecto al ligando neutro, lo que implica que la coordinación del metal produce un mayor desapantallamiento de dicho hidrógeno. La presencia de metanol en el complejo **22** se confirma por la señal correspondiente al CH₃ que aparece a 3.15 ppm.

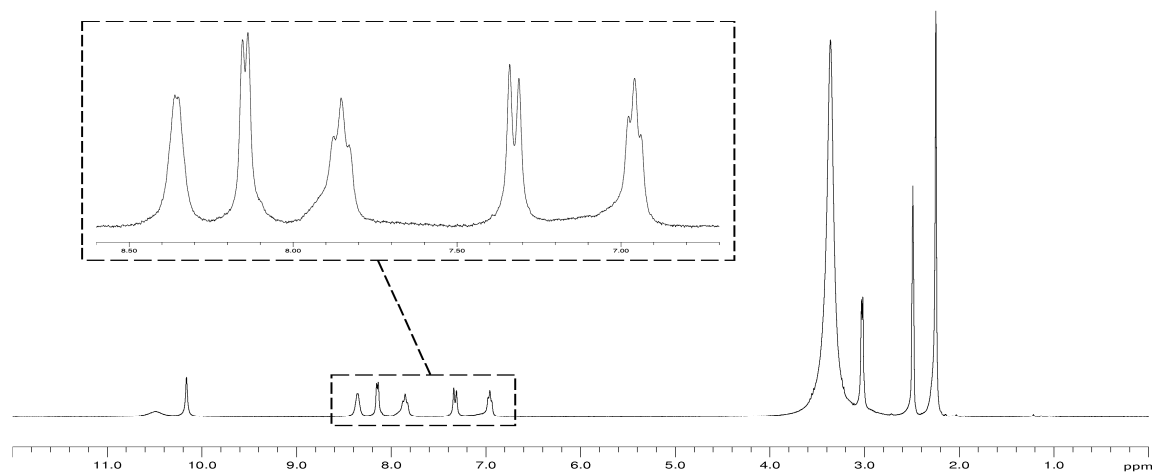


Figura 6.11. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Zn(NO₃)₂(H₂AMeTsP)] **21**

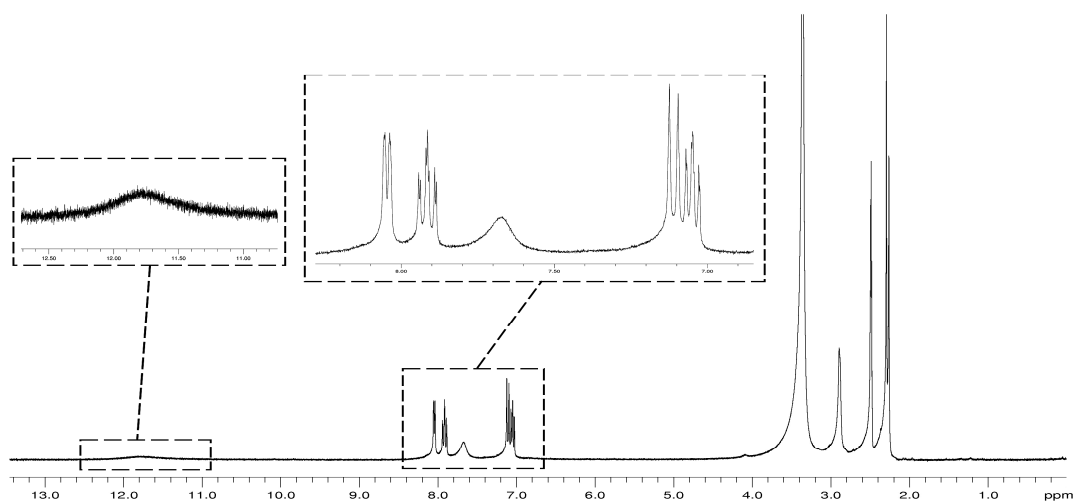


Figura 6.12. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Zn(HAMeTsP)(H₂O)]NO₃ **24**

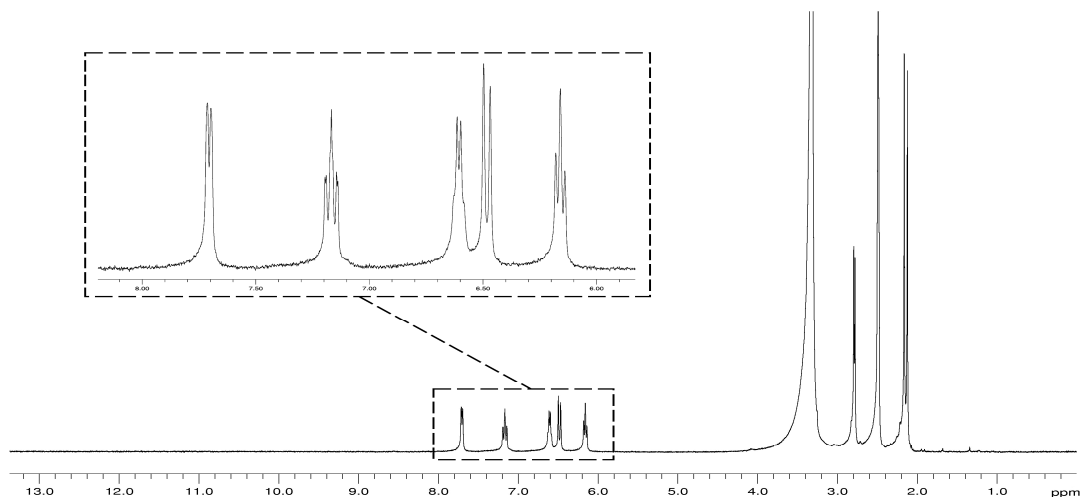


Figura 6.13. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Cd(AMeTsP)]₂·2H₂O **28**

6.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono

Los espectros se registraron en DMSO-*d*₆ y para los complejos más insolubles se realizaron los espectros de ¹³C CP/MAS RMN. A continuación se muestran los espectros de los complejos **23** y **24** en estado sólido y en disolución respectivamente (Figuras 6.14 y 6.15).

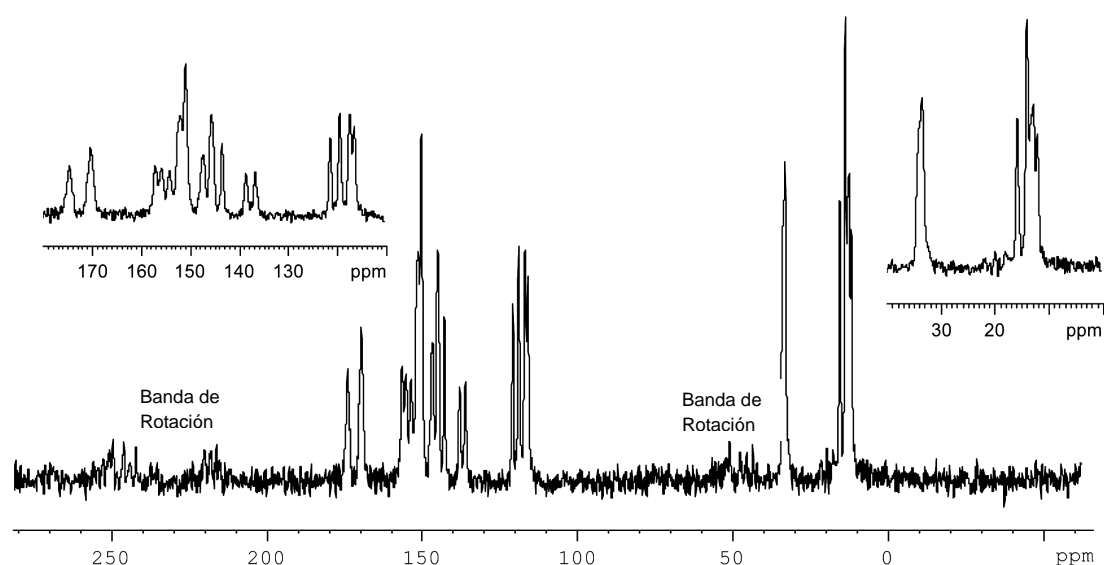


Figura 6.14. Espectro de ^{13}C CP/MAS RMN de $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{AMeTsP})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ **23**

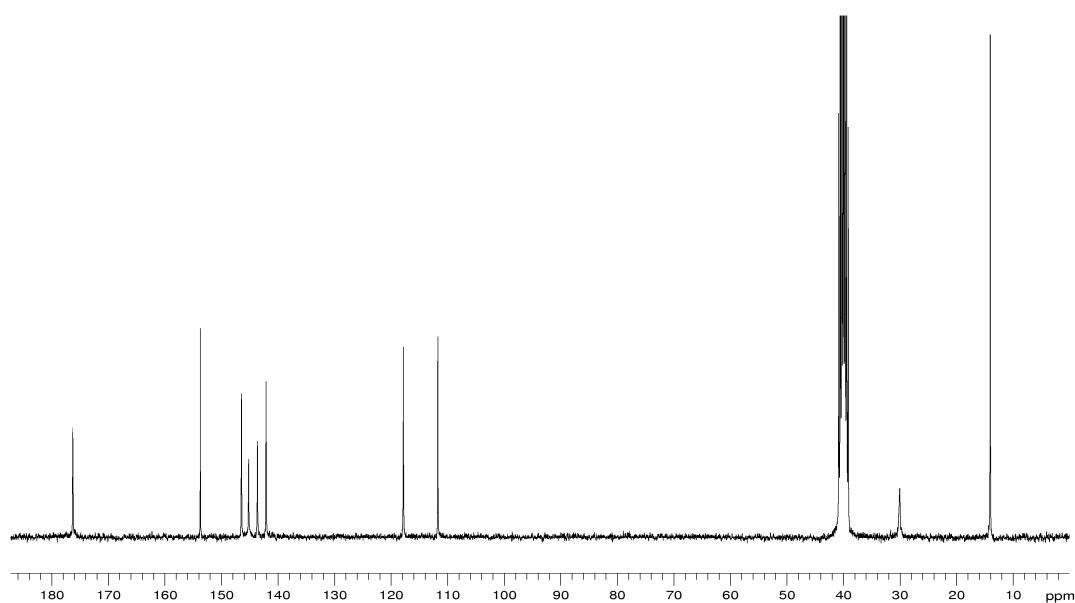


Figura 6.15. Espectro de ^{13}C RMN ($\text{DMSO}-d_6$) de $[\text{Zn}(\text{HAMeTsP})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **24**

En los espectros de ^{13}C RMN de los complejos, los desplazamientos observados de las señales de los grupos CS, CN y del anillo piridina con respecto al ligando libre, indican la coordinación a través de estos grupos (Tabla 6.5). El espectro del complejo **28** en $\text{DMSO}-d_6$ muestra las señales correspondientes a los carbonos de los grupos tiocarbonilo e imino desplazados con respecto del espectro registrado en estado sólido, debido probablemente a la interacción con el DMSO. Como se desprende de estos datos, los espectros de los complejos

de mercurio son los que muestran las señales correspondientes al C=S a campos más altos al igual que ocurría en los complejos derivados de H₂AMeTsQ y [H₃AMeTsQ]Cl. En los espectros del complejo **22** en disolución y en estado sólido, las señales a 51.0 y 51.3 respectivamente, confirman la presencia de la molécula de metanol.

6.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de cadmio

Todos los espectros se han registrado en estado sólido debido a la baja solubilidad de los complejos (Figura 6.16).

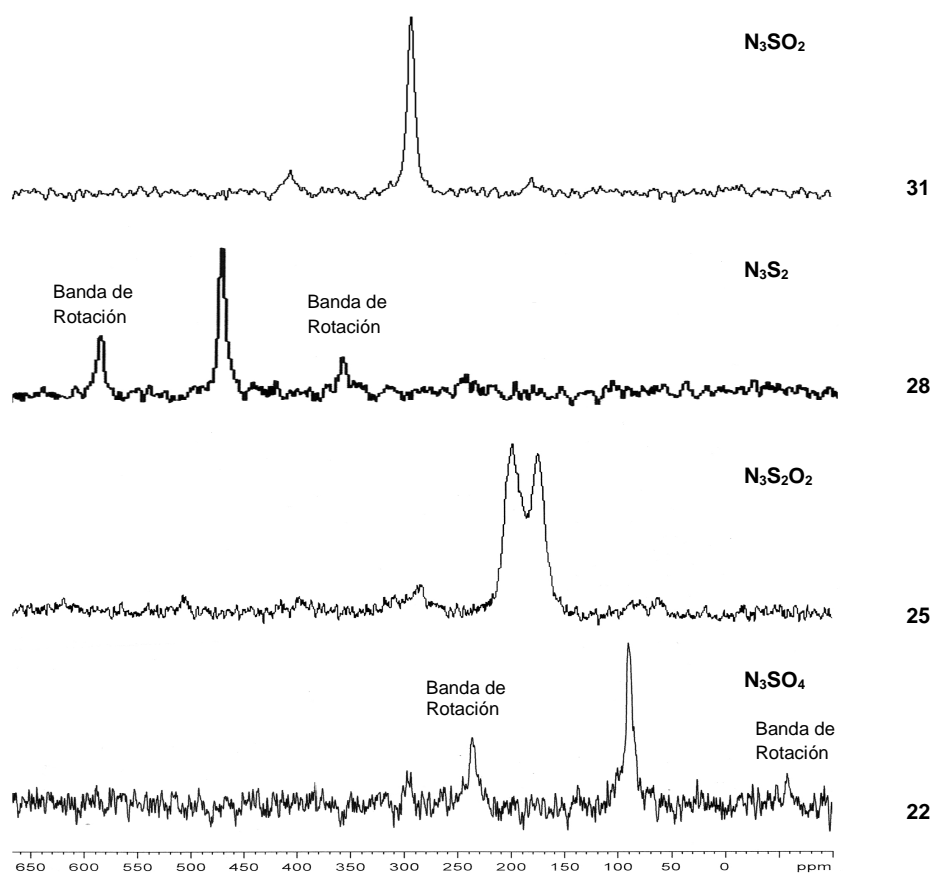


Figura 6.16. Espectros de ¹¹³Cd CP/MAS RMN de **22**, **25**, **28** y **31**

El espectro de ¹¹³Cd CP/MAS RMN del compuesto **22** muestra una señal a 88.6 ppm, que está de acuerdo con el índice de coordinación ocho en un entorno N₃SO₄ observado mediante difracción de rayos-X [20,21]. En cambio, el espectro del complejo **25** presenta dos picos a 198.7 y 175.3 ppm, lo que sugiere dos cadmios hepta-coordinados ligeramente distintos, aunque con el mismo entorno, que según los datos de rayos-X es N₃S₂O₂. El

espectro del compuesto **28** muestra una señal a 471.9 ppm, valor cercano a los encontrados en los complejos **5**, **12**, **18** y **19** e indica un entorno pentacoordinado [25,26]. Teniendo en cuenta los datos obtenidos de las restantes técnicas, se propone para este complejo una estructura dimérica a través de puentes de azufre, en la que el metal se encuentra en un entorno N₃S₂ [25,26]. El espectro del complejo **31** muestra una señal a 294.2 ppm, valor próximo al encontrado en el complejo octaédrico **11**. Teniendo en cuenta los demás datos, se propone una estructura en la que el metal tiene geometría octaédrica, formada por un ligando tetradentado en el plano ecuatorial y dos nitratos monodentados en posiciones axiales.

6.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de mercurio

Los espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de **23**, **26** y **32** en DMSO-*d*₆ muestran una señal a -1232.1, -1209.3 y -1222.0 ppm respectivamente (Tabla 6.6, Figura 6.17). Estos desplazamientos son muy similares, sugiriendo la misma esfera de coordinación para el mercurio en los tres complejos, y son cercanos a los observados en el complejo **6** y los complejos con el ligando H₂AMeTsQ.

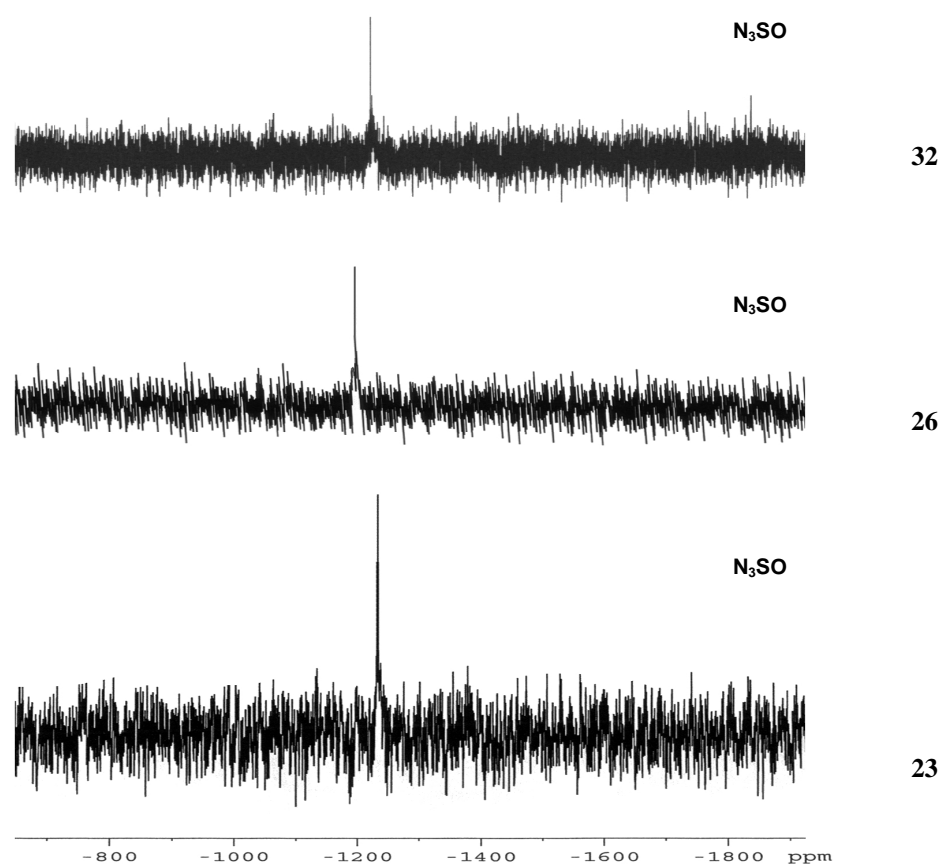
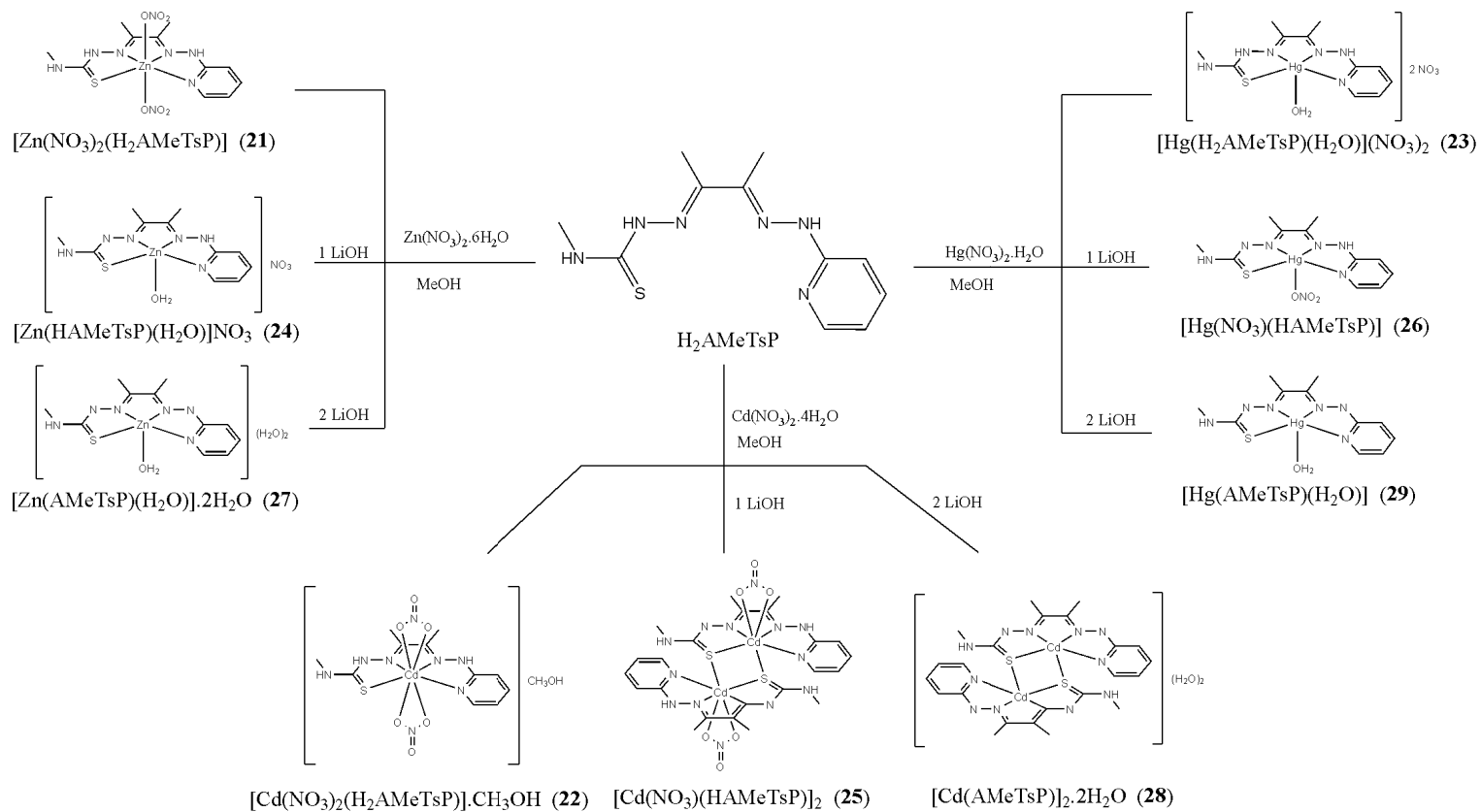


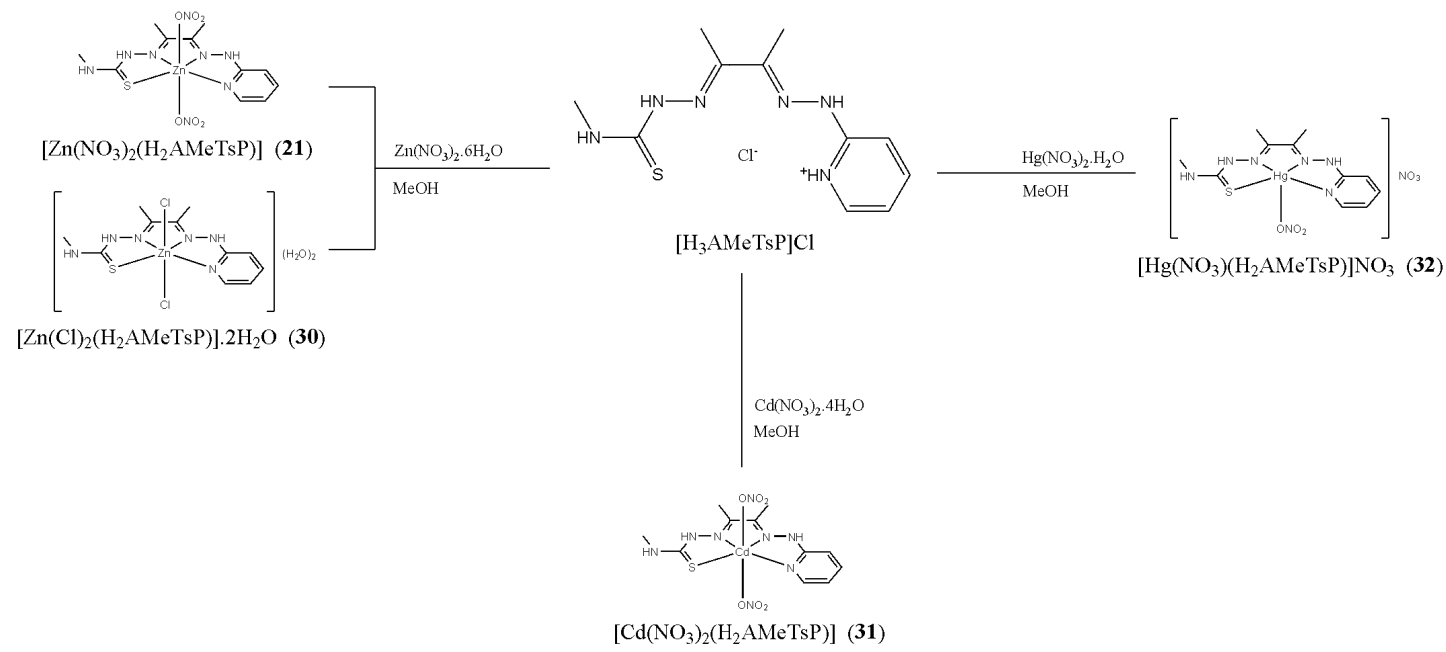
Figura 6.17. Espectros de ¹⁹⁹Hg RMN de los complejos **23**, **26** y **32** en DMSO-*d*₆

La estructura de rayos-X del complejo **23** muestra que el mercurio tiene un entorno N₃SO, por lo tanto se puede esperar que en los complejos **26** y **32** el mercurio tenga la misma esfera de coordinación, con el grupo nitrato coordinado al centro metálico por sólo un oxígeno. La baja solubilidad del complejo **29** imposibilita obtener un buen espectro de ¹⁹⁹Hg RMN, pero teniendo en cuenta el resto de los datos y por comparación con los restantes complejos, es también de esperar el mismo entorno para el mercurio, formado por un ligando tetradentado y una molécula de agua [27,28].

En los Esquemas 6.2 y 6.3 se reflejan las reacciones estudiadas y las estructuras propuestas para los complejos.



Esquema 6.2



7. [H₃ATsQ]Cl complexes

7.1. Synthesis

All the reactions were carried out using the same general procedure: a solution of 0.21 mmol of the corresponding metal nitrate in 2 mL of methanol was added to a suspension of 0.21 mmol of [H₃ATsQ]Cl in 20 mL of the same solvent.

The particular conditions of each reaction are shown below.

[Zn(Cl)(H₂ATsQ)]NO₃·CH₃OH 33. The yellow suspension was stirred at room temperature for 48 h. The yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 53% (59 mg).

[Cd(NO₃)(H₂ATsQ)(H₂O)]NO₃ 34. The mixture was stirred for 24 h at room temperature. The pale yellow precipitate was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 65% (61 mg).

[Hg(NO₃)(H₂ATsQ)]NO₃ 35. The suspension was stirred at room temperature for 24h. The yellow precipitate formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 61% (80 mg).

[Zn(Cl)(HATsQ)] 36. The reaction was carried out in the presence of two equivalents of lithium hydroxide monohydrate. The solution was stirred under reflux for 24 h. After cooling to room temperature the yellow solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 84% (71 mg). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquor.

[Zn(ATsQ)(H₂O)].2H₂O 37. The reaction was carried out in the presence of three equivalents of lithium hydroxide monohydrate. The suspension was stirred at room temperature for 24 h. The orange solid formed was filtered off, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield: 77% (70 mg).

7.2. Experimental data

Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)	Λ_M^*
[Zn(Cl)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ ·CH ₃ OH 33 ZnC ₁₅ H ₂₀ N ₇ SO ₄ Cl (495.29)	36.58 (36.37)	3.85 (4.07)	19.38 (19.80)	6.06 (6.47)	yellow	260 decom.	69.7
[Cd(NO ₃)(H ₂ ATsQ)(H ₂ O)]NO ₃ 34 CdC ₁₄ H ₁₈ N ₈ SO ₇ (554.82)	30.03 (30.30)	3.37 (3.27)	20.07 (20.20)	5.96 (5.77)	pale yellow	212 decom.	84.1
[Hg(NO ₃)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ 35 HgC ₁₄ H ₁₆ N ₈ SO ₆ (624.98)	-	-	-	-	yellow	144 decom.	66.9
[Zn(Cl)(HATsQ)] 36 ZnC ₁₄ H ₁₅ N ₆ SCl (400.27)	41.84 (42.00)	3.92 (3.78)	21.28 (21.01)	7.86 (7.99)	yellow	251 decom.	33.1
[Zn(ATsQ)(H ₂ O)].2H ₂ O 37 ZnC ₁₄ H ₂₀ N ₆ SO ₃ (417.82)	39.67 (40.24)	4.23 (4.82)	19.89 (20.11)	7.56 (7.67)	orange	230 decom.	7.4

Theoretical data in parentheses. * $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{ml}^{-1}$

Table 7.1. Elemental analysis and physical properties of the complexes

Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
[Zn(Cl)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ ·CH ₃ OH 33	ESI ⁺	363.0	[Zn(HATsQ)] ⁺
[Cd(NO ₃)(H ₂ ATsQ)(H ₂ O)]NO ₃ 34	ESI ⁺	413.0	[Cd(HATsQ)] ⁺
[Hg(NO ₃)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ 35	ESI ⁺	501.1	[Hg(HATsQ)] ⁺
[Zn(Cl)(HATsQ)] 36	ESI ⁺	363.0	[Zn(HATsQ)] ⁺
[Zn(ATsQ)(H ₂ O)].2H ₂ O 37	ESI ⁺	363.0	[Zn(HATsQ)] ⁺

Table 7.2. Peaks observed in the mass spectra of the complexes

Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \text{Thioamide II} + \delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NO})$	Thioamide IV
[H ₃ ATsQ]Cl	3426(m), 3266(m) 3214(m), 3156(m)	1644(s), 1593(m), 1578(m)	-	833(m)
[Zn(Cl)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ ·CH ₃ OH 33	3385(m), 3268(s), 3178(s)	1642(vs), 1604(s), 1574(m), 1523(s)	1385(m)	822(m)
[Cd(NO ₃)(H ₂ ATsQ)(H ₂ O)]NO ₃ 34	3259(m), 3173(m)	1642(s), 1606(m), 1575(w), 1520(m)	1385(m)	823(m)
[Hg(NO ₃)(H ₂ ATsQ)]NO ₃ 35	3382(m), 3259(m), 3173(m)	1656(s), 1645(s), 1618(s), 1577(m), 1547(m),	1385(vs)	823(m)
[Zn(Cl)(HATsQ)] 36	3383(m), 3277(s), 3179(s), 3162(s), 3110(s)	1642(s), 1618(s), 1606(s), 1575(m), 1526(s)	-	825(m)
[Zn(ATsQ)(H ₂ O)].2H ₂ O 37	3434(m), 3368(m), 3283(m) 3149(m)	1618(s), 1607(s), 1529(s)	-	827(m)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 7.3. The most characteristic infrared bands (cm^{-1}) of [H₃ATsQ]Cl and its complexes

¹H NMR spectroscopy

Compound	H ₃	H ₂	H ₆	H _{1a}	H _{1b}	H ₉	H ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₀	H ₁₃ , H ₁₄
[H ₃ ATsQ]Cl	12.47 1H, br s	10.39 1H, s	8.56 1H, d ³ J = 9.4	8.52 1H, s	8.00 2H, m		8.11 1H, br s	7.85 2H, m		7.57 1H, t ³ J = 7.6	2.43 3H, s 2.38 3H, s
H ₂ ATsQ	10.36 1H, s	10.12 1H, s	8.20 1H, d ³ J = 9.1	8.32 1H, s	7.79 1H, m	7.70-7.55 1H, m	7.79 1H, m	7.70-7.55 2H, m		7.31 1H, t ³ J = 7.0	2.26 3H, s 2.22 3H, s
33	11.91 1H, br s	10.39 1H, s	8.54 2H, m		8.00 2H, m		8.12 1H, d ³ J = 6.7	7.85 1H, t ³ J = 7.5	7.59 2H, m		2.39 6H, s
34	11.91 1H, br s	10.40 1H, s	8.55 2H, m		8.01 2H, m		8.12 1H, d ³ J = 7.7	7.86 1H, t ³ J = 7.4	7.57 1H, d ³ J = 8.9	7.58 1H, t ³ J = 7.9	2.39 6H, s
35	12.10 1H, s	11.56 1H, s	8.99 1H, s	9.66 1H, s	8.05 1H, s	8.00 1H, d ³ J = 7.7	8.55 1H, d ³ J = 9.4	7.85 1H, t ³ J = 7.2	7.60 2H, m		2.48 3H, s 2.42 3H, s
36	10.24 1H, s	-	8.20 1H, d ³ J = 9.2	7.87 1H, m	7.69 1H, s	8.31 1H, d ³ J = 6.5	7.87 1H, m	7.79 1H, t ³ J = 6.9	7.60 1H, d ³ J = 9.0	7.41 1H, t ³ J = 6.1	2.31 3H, s 2.29 3H, s
37	-	-	7.87 1H, d ³ J = 8.0	7.00 2H, s		7.62 1H, d ³ J = 7.5	6.90 1H, d ³ J = 8.8	7.47 1H, t ³ J = 7.5	7.39 1H, d ³ J = 7.9	7.15 1H, t ³ J = 6.9	2.27 3H, s 2.20 3H, s

Table 7.4. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) of H₂ATsQ and [H₃ATsQ]Cl and its complexes in DMSO-*d*₆

¹³C NMR spectroscopy

Compound	C=S	C=N	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₁	C ₉	C ₁₂	C ₁₀	C ₇	C ₅	C ₁₃ + C ₁₄
[H ₃ ATsQ]Cl ^b	178.6	155.3, 149.1	157.9	144.6	141.9	134.9	128.3	124.5	122.9	119.5	111.7	14.5, 12.8
33 ^a	179.3	150.5, 148.2	163.4	144.3	136.5	133.5	129.3	126.6	123.1	119.3	112.6	13.0, 12.3
34 ^a	178.9	150.4, 148.7	157.2	144.4	136.3	133.5	129.3	126.7	123.1	119.2	112.5	12.9, 12.2
35 ^b	172.0	152.5, 148.0	156.1	143.5	135.7	131.8	130.0	122.7	118.8	117.3	111.5	17.1, 10.9
36 ^a	179.3	149.0, 145.7	153.1	144.0	141.8	132.1	128.7	125.3	124.4	123.6	112.7	14.2, 12.2
37 ^a	177.4	144.9	146.1	142.7	138.1	130.4	128.4	124.3	122.0	118.7		14.0, 13.4

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 7.5. Chemical shifts (ppm) of [H₃ATsQ]Cl and its complexes

7.3. Discusión de resultados

Todas las reacciones se llevaron a cabo mezclando disoluciones de nitrato de zinc, cadmio o mercurio con una suspensión de [H₃ATsQ]Cl en metanol, en relación metal:ligando 1:1. Para estudiar la influencia del pH del medio, también se realizaron las reacciones con nitrato de zinc en presencia de 2 ó 3 equivalentes de hidróxido de litio. Así, se obtuvieron complejos en los que el ligando actúa como molécula neutra, monoaniónica y dianiónica.

Los datos analíticos de los complejos están de acuerdo con una relación metal:ligando 1:1 (Tabla 7.1). En ausencia de base se obtienen los complejos **33**, **34** y **35**. Los análisis de los complejos **33** y **34**, indican la presencia de un grupo NO₃⁻ y la posible presencia de un Cl⁻ en **33** y de dos nitratos en **34**, y por tanto el ligando actúa como molécula neutra. Las reacciones con nitrato de zinc en presencia de dos o tres equivalentes de base dieron lugar a la obtención de los complejos **36** y **37** respectivamente. Los datos analíticos de **36** confirman la ausencia de grupos nitrato y la posible presencia de un cloruro, con el ligando actuando por tanto como un dador monoaniónico. Los análisis del compuesto **37** indican la ausencia de aniones y por consiguiente el ligando se comporta como dador dianiónico.

Las medidas de conductividad molar en DMF (Tabla 7.1) indican que los complejos **36** y **37** son compuestos moleculares con cierta solvolisis en el complejo **36**, mientras que los complejos **33**, **34** y **35** son electrolitos 1:1, por lo que uno de los aniones está fuera de la esfera de coordinación [1].

7.3.1. Difracción de rayos-X

Los datos cristalográficos y de refinamiento del complejo **36**.CH₃OH se recogen en la Tabla VII en la parte experimental.

La unidad asimétrica está formada por unidades de [Zn(Cl)(HATsQ)] y una molécula de metanol (Figura 7.1). El ligando monodesprotonado actúa como quelato tetradentado N₃S con un cloruro completando la esfera de coordinación del zinc, que se encuentra en una geometría de pirámide de base cuadrada, con un valor de $\tau = 0.020$ [30]. Como ocurría en los complejos obtenidos a partir de la 4-metil-3-tiosemicarbazida, la rama que se desprotona es la de la tiosemicarbazona. El S(1) y el Zn(1) se encuentran fuera del plano medio formado por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6), a -0.112 Å y 0.560 Å respectivamente.

Las distancias y ángulos de enlace del complejo están reflejadas en la Tabla 7.6. Las moléculas de [Zn(Cl)(HATsQ)] y las de metanol se unen mediante enlaces de hidrógeno (Tabla 7.7), originándose una red tridimensional.

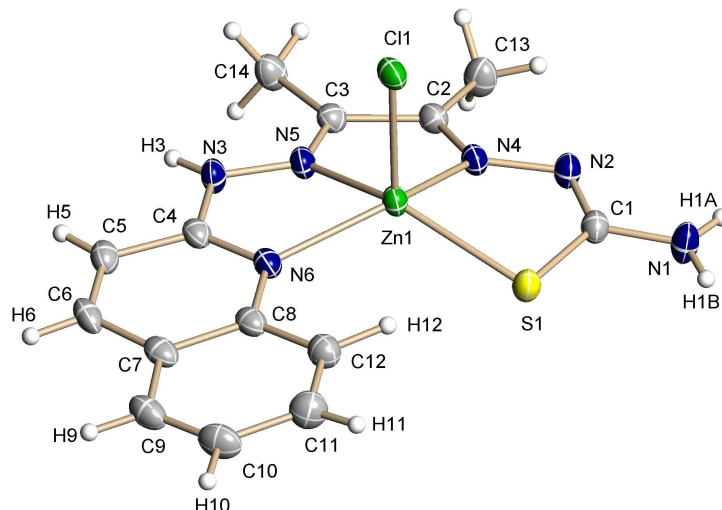


Figura 7.1. Estructura molecular del complejo **36**.CH₃OH. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. La molécula de metanol se ha omitido por claridad

Zn(1)-N(5)	2.099(3)	C(2)-C(3)	1.489(6)
Zn(1)-N(6)	2.108(3)	C(2)-C(13)	1.494(6)
Zn(1)-N(4)	2.133(3)	C(3)-N(5)	1.272(5)
Zn(1)-Cl(1)	2.2944(11)	C(3)-C(14)	1.478(5)
Zn(1)-S(1)	2.3214(11)	C(4)-N(6)	1.314(5)
S(1)-C(1)	1.741(4)	C(4)-N(3)	1.368(5)
C(1)-N(2)	1.325(5)	C(8)-N(6)	1.381(5)
C(1)-N(1)	1.330(5)	N(2)-N(4)	1.366(4)
C(2)-N(4)	1.266(5)	N(5)-N(3)	1.353(4)
N(5)-Zn(1)-N(6)	75.43(12)	N(1)-C(1)-S(1)	116.0(3)
N(5)-Zn(1)-N(4)	72.47(12)	N(4)-C(2)-C(3)	114.8(4)
N(6)-Zn(1)-N(4)	141.94(13)	N(5)-C(3)-C(2)	112.2(4)
N(5)-Zn(1)-Cl(1)	103.06(9)	N(6)-C(4)-N(3)	118.7(4)
N(6)-Zn(1)-Cl(1)	101.68(9)	N(6)-C(4)-C(5)	123.8(4)
N(4)-Zn(1)-Cl(1)	105.00(9)	C(1)-N(2)-N(4)	111.5(3)
N(5)-Zn(1)-S(1)	143.11(9)	C(2)-N(4)-Zn(1)	117.6(3)
N(6)-Zn(1)-S(1)	116.12(9)	N(2)-N(4)-Zn(1)	120.5(2)
N(4)-Zn(1)-S(1)	80.56(9)	C(3)-N(5)-Zn(1)	120.5(3)
Cl(1)-Zn(1)-S(1)	107.98(4)	N(3)-N(5)-Zn(1)	114.5(2)
C(1)-S(1)-Zn(1)	95.50(13)	N(5)-N(3)-C(4)	114.9(3)
N(2)-C(1)-N(1)	116.7(4)	C(4)-N(6)-C(8)	118.2(3)
N(2)-C(1)-S(1)	127.3(3)	C(4)-N(6)-Zn(1)	114.3(3)

Tabla 7.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **36**.CH₃OH

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(1)	0.87(5)	1.97(5)	2.836(5)	177(4)
N(1)-H(1B)...N(2)#2	0.84(5)	2.22(6)	3.037(5)	166(5)
N(3)-H(3)...Cl(1)#3	0.88	2.40	3.246(3)	161.1
O(1)-H(1)...S(1)#1	0.86(2)	2.54(8)	3.280(4)	145(11)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z+1;

#2 -x+1, -y, -z+1; #3 x-1, y, z

Tabla 7.7. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **36**.CH₃OH

7.3.2. Espectrometría de masas

En los espectros de masas de todos los complejos aparece el pico correspondiente al ión [M(HATsQ)]⁺ (Tabla 7.2), que confirma la estequiometría propuesta. La distribución isotópica teórica de todos los picos coincide con la experimental (Figura 7.2).

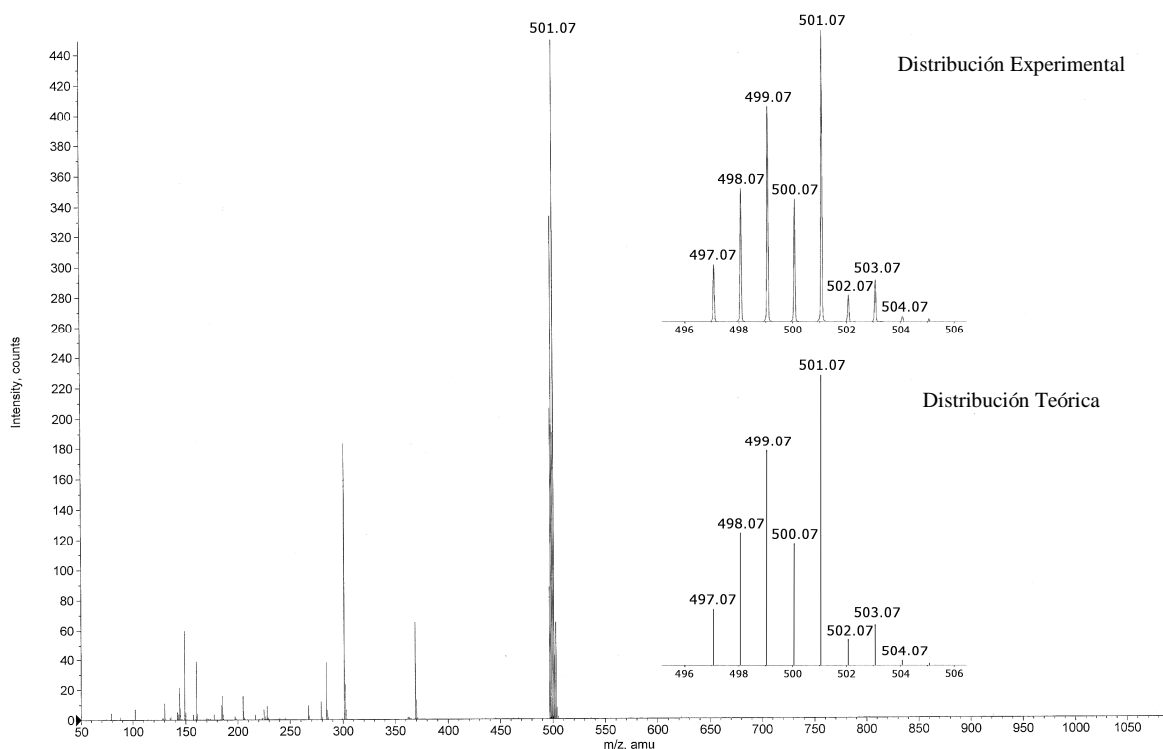


Figura 7.2. Espectro ESI⁺ de [Hg(NO₃)(H₂ATsQ)]NO₃ **35**

7.3.3. Espectroscopia infrarroja

De la posición de las bandas se deduce que la coordinación de los centros metálicos, como en los complejos similares con [H₃AMeTsQ]Cl, se produce a través de los grupos tioamida y azometino. Al igual que en los casos anteriores, las bandas asignadas a la $\nu(\text{CN})$ no se ven tan afectadas por la coordinación al metal. Los espectros de los complejos, excepto los de **36** y **37**, muestran una banda a 1385 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia de grupos nitrato [10] (Tabla 7.3 y Figuras 7.3 y 7.4).

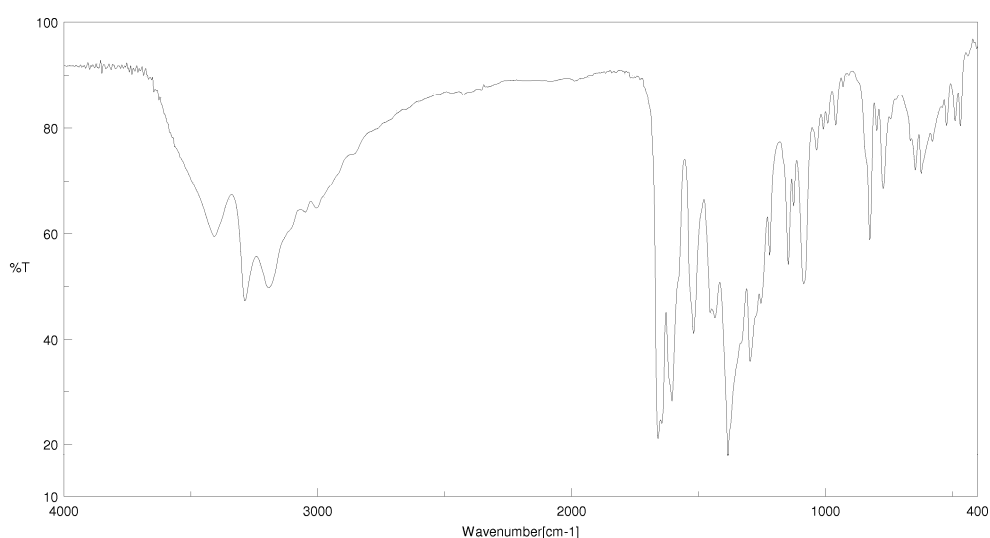


Figura 7.3. Espectro de IR de [Cd(NO₃)(H₂ATsQ)(H₂O)]NO₃ **34**

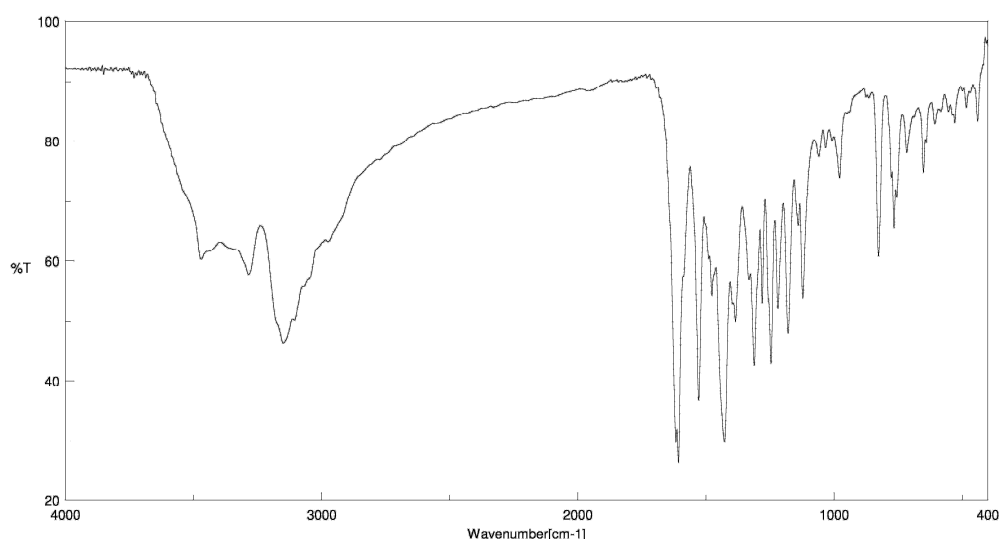


Figura 7.4. Espectro de IR de [Zn(ATsQ)(H₂O)].2H₂O **37**

7.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de ¹H RMN de los complejos **33**, **34** y **35** muestran las dos señales correspondientes a los hidrógenos ácidos entre 10 y 12 ppm (Tabla 7.4, Figura 7.5), mostrando que el ligando está neutro. Sin embargo, el espectro del complejo **36** (Figura 7.6) muestra sólo una señal a 10.24 ppm, indicando que el ligando está monodesprotonado. Este valor es intermedio entre los de las señales que muestra el ligando H₂ATsQ en el mismo disolvente, correspondientes a los hidrógenos H₂ y H₃. La ausencia de señales por encima de 10 ppm en el espectro del complejo **37** indica que el ligando está doblemente desprotonado (Figura 7.7). Por último, la presencia de metanol en el complejo **33** se confirma por una señal a 3.16 ppm que integra para tres hidrógenos.

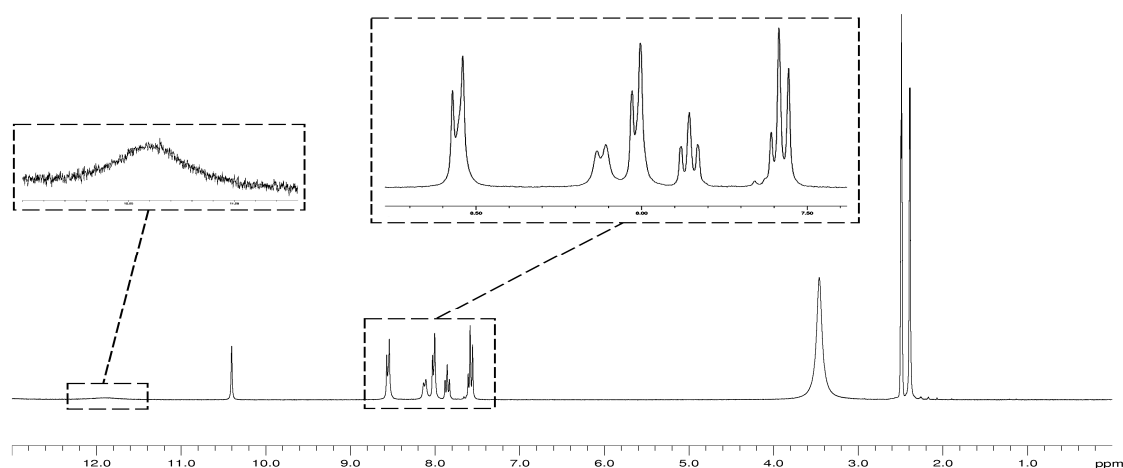


Figura 7.5. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Cd(NO₃)(H₂ATsQ)(H₂O)]NO₃ **34**

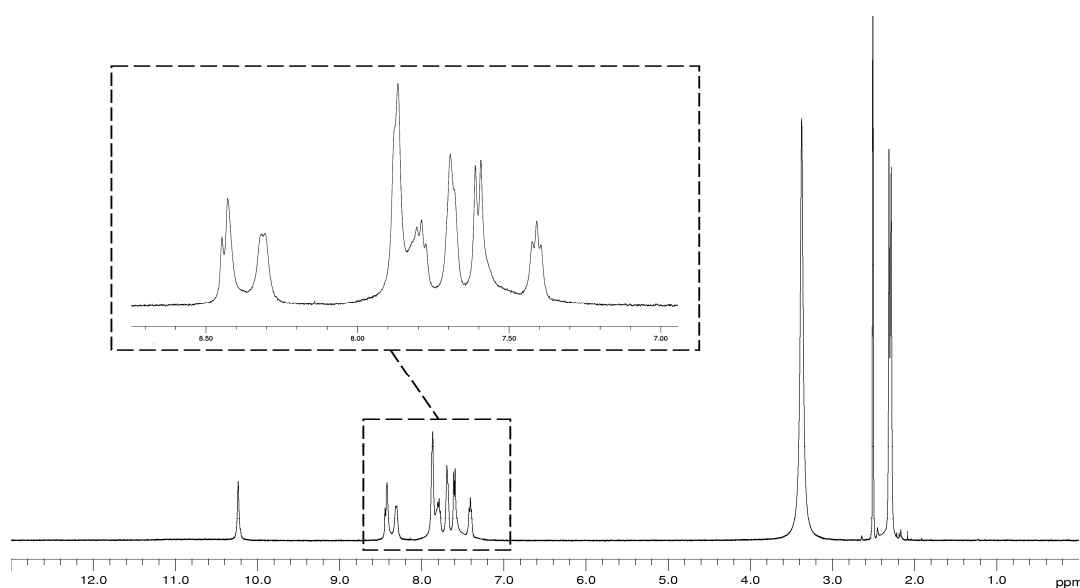


Figura 7.6. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Zn(Cl)(HATsQ)] **36**

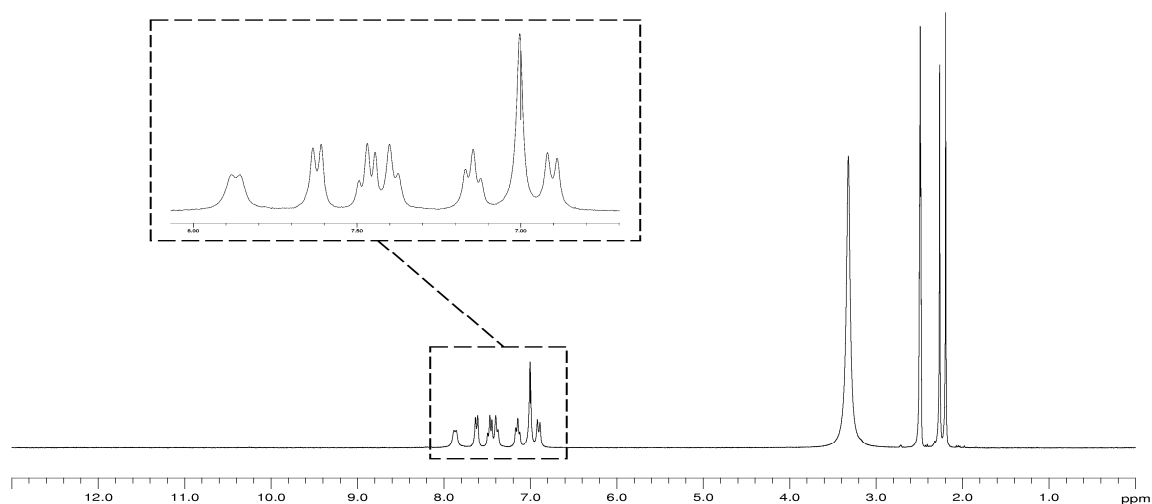


Figura 7.7 Espectro de ^1H RMN ($\text{DMSO-}d_6$) de $[\text{Zn}(\text{ATsQ})(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ **37**

7.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono

Los espectros de ^{13}C RMN se registraron en $\text{DMSO-}d_6$, excepto el del complejo **35**, que debido a su baja solubilidad se midió en estado sólido (Figuras 7.8 y 7.9).

En la mayoría de los complejos las señales de los grupos $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{N}$ y del anillo quinolina están desplazadas con respecto al ligando libre, indicando la coordinación de estos grupos al centro metálico (Tabla 7.5). En el complejo **33** aparece una señal a 49.1 ppm correspondiente a la molécula de metanol (Figura 7.8).

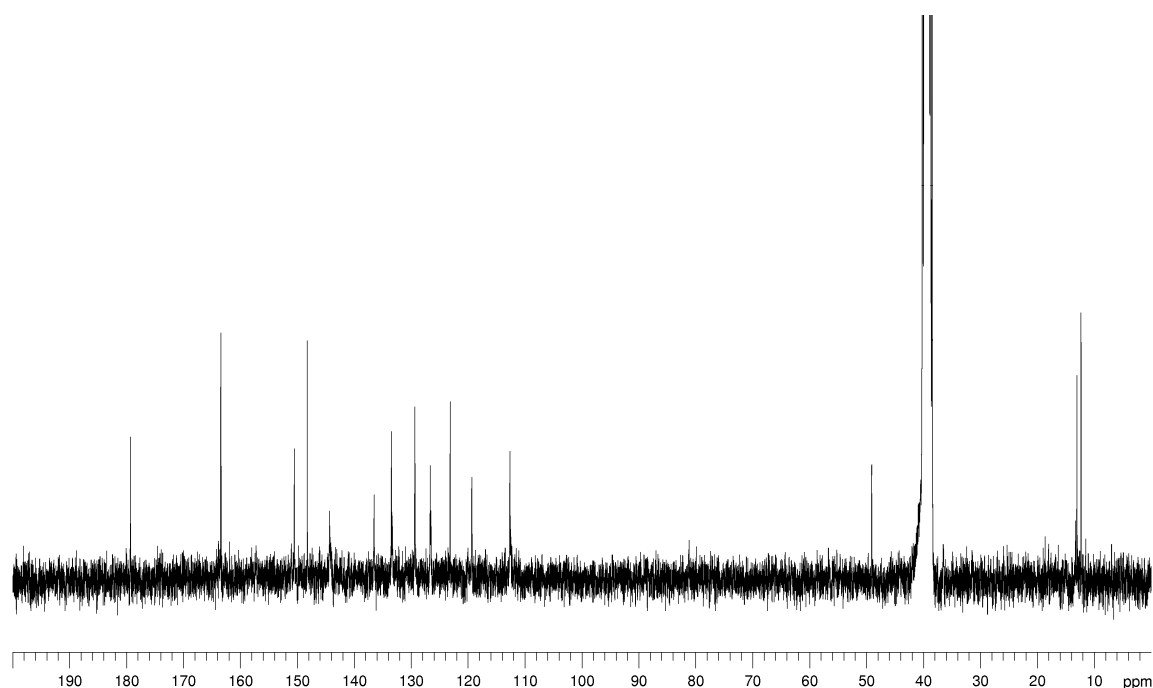


Figura 7.8. Espectro de ^{13}C RMN ($\text{DMSO-}d_6$) de $[\text{Zn}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{ATsQ})]\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$ **33**

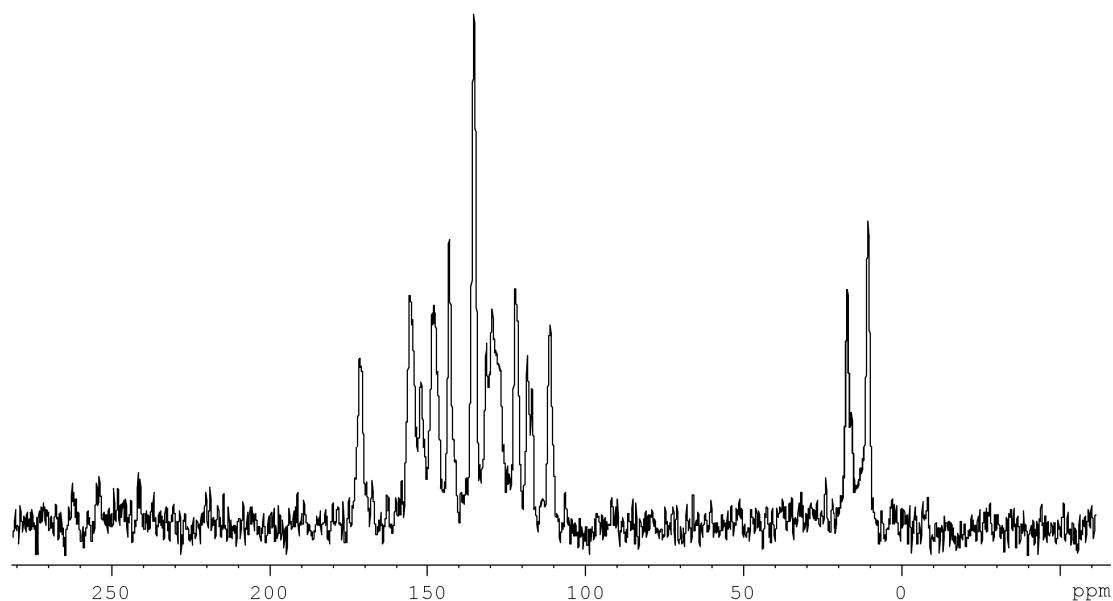
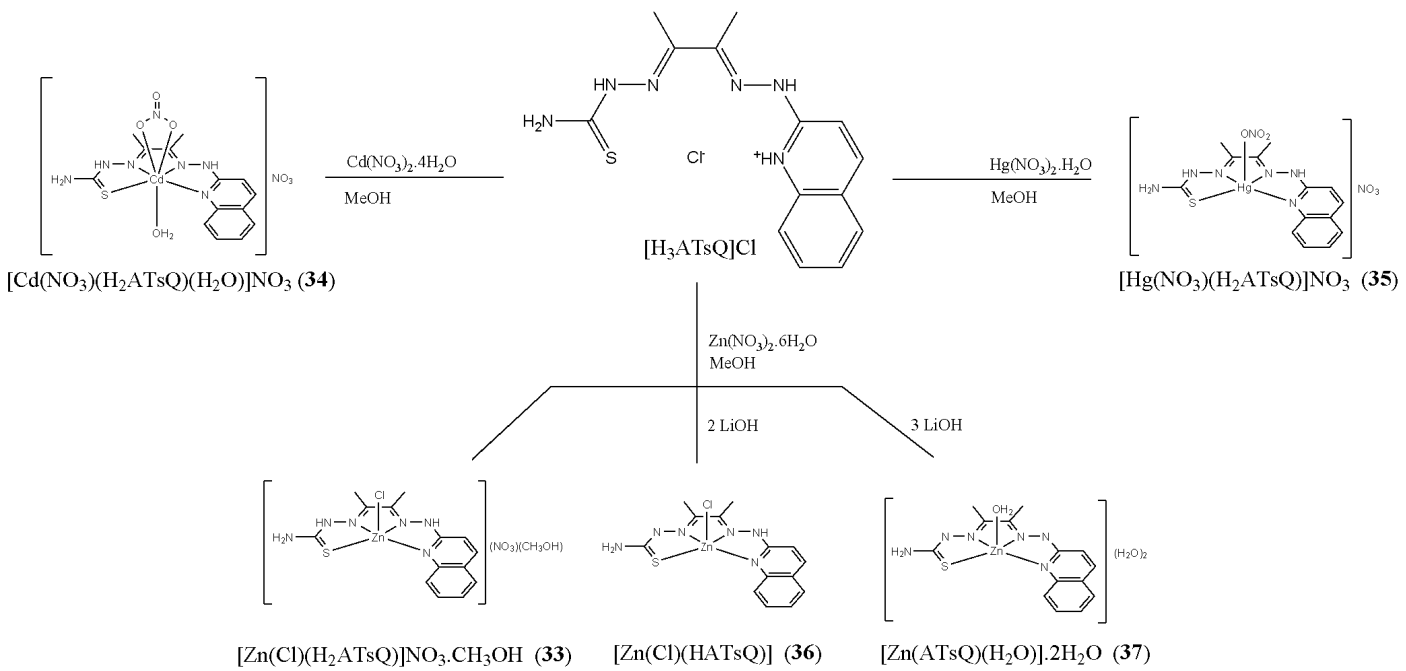


Figura 7.9. Espectro de ¹³C CP/MAS RMN de [Hg(NO₃)(H₂ATsQ)]NO₃ **35**

Teniendo en cuenta los datos obtenidos a partir de las distintas técnicas, así como las estructuras encontradas para otros compuestos descritos en capítulos previos y para el complejo **36**, se proponen para los restantes complejos descritos en este capítulo las estructuras que se recogen en el Esquema 7.1.



Esquema 7.1

8. $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$ complexes

8.1. Synthesis

All the reactions were carried out following the same general procedure: a solution of 0.15 mmol of the corresponding metal nitrate in 2 mL of solvent was added over a solution of 0.15 mmol of [H₃BTsP]Cl in 20 mL of the same solvent.

The particular conditions of each reaction and yields are described below.

[Zn(Cl)(H₂BTsP)]NO₃ 38. The methanolic solution was stirred under reflux for 8h, partially concentrated and then cooled at 4 °C for 1 h. The orange crystals formed, suitable for X-ray diffraction, were filtered off, washed with cold methanol and dried in *vacuo*. Yield: 27% (22 mg). By concentration of the mother liquor pale-yellow crystals corresponding to [H₃BTsP]NO₃ were formed.

If the reaction was carried out at room temperature only [H₃BTsP]NO₃ was obtained.

If the reaction was carried out in ethanol under reflux for 24 h and the resulting yellow solution was kept at 4 °C, [Zn(Cl)(H₂BTsP)]NO₃ was also formed. Yield: 51% (41 mg).

[Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] 39. The methanolic solution was stirred at room temperature for 48 h, and then the solvent was removed under reduced pressure to approximately 2 mL and cooled to -18 °C for 48 h. A yellow solid precipitated, which was filtered off and dried in *vacuo*. Slow evaporation of the mother liquor gave crystals of the complex, which were suitable for X-ray diffraction. Yield (precipitate + crystals): 52% (50 mg).

[Hg(NO₃)(H₂BTsP)]NO₃ 40. The ethanolic suspension was stirred at room temperature for 24 h. The scarce amount of solid was separated by filtration and discarded. Then the solvent was removed under reduced pressure obtaining an oil. Diethyl ether was added to the oil and stirred vigorously. The pale yellow solid formed was filtered off and dried in *vacuo*. Yield: 54% (54 mg).

If the reaction was carried out in methanol at room temperature the reactants were recovered.

8.2. Experimental data

Elemental analysis and physical properties

Compound	%C	%H	%N	%S	colour	Mp (°C)	Λ_M^*
[Zn(Cl)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 38 ZnC ₂₀ H ₁₈ N ₇ SO ₃ Cl (537.33)	44.48 (44.71)	3.65 (3.38)	18.10 (18.25)	5.72 (5.97)	orange	197 decom.	68.0
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ BTsP)] 39 CdC ₂₀ H ₁₈ N ₈ SO ₆ (610.88)	39.40 (39.32)	2.75 (2.97)	18.76 (18.34)	5.49 (5.25)	yellow	178 decom.	20.2
[Hg(NO ₃)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 40 HgC ₂₀ H ₁₈ N ₈ SO ₆ (699.06)	-	-	-	-	yellow	117 decom.	70.1

Theoretical data in parentheses. * $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Table 8.1. Elemental analysis and physical properties of the complexes

Mass spectrometry

Compound	Technique	m/z (amu)	Fragment
[Zn(Cl)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 38	ESI ⁺	437.1	[Zn(HBTsP)] ⁺
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ BTsP)] 39	ESI ⁺	487.0	[Cd(HBTsP)] ⁺
[Hg(NO ₃)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 40	ESI ⁺	575.1	[Hg(HBTsP)] ⁺

Table 8.2. Peaks observed in the mass spectra of the complexes

Infrared spectroscopy

Compound	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \text{Thioamide II}$	$\nu(\text{NO})$	Thioamide IV
[H ₃ BTsP]Cl	3420(m), 3332(m), 3271(m), 3160(m)	1644(m), 1607(vs), 1555(m), 1523(w)	-	839(m)
[Zn(Cl)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 38	3421(m), 3357(m), 3261(m), 3234(m), 3171(m)	1645(m), 1616(vs), 1574(m), 1557(m)	1385(vs)	828(w)
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ BTsP)] 39	3436(m), 3303(m), 3150(m)	1637(m), 1611(s), 1578(w), 1558(w), 1531(m)	1384(vs)	817(w)
[Hg(NO ₃)(H ₂ BTsP)]NO ₃ 40	3272(m), 3174(m), 3138(sh)	1649(s), 1616(s), 1558(m), 1531(sh)	1385(vs)	833(w)

s: strong, m: medium, w: weak

Table 8.3. The most characteristic infrared bands (cm^{-1}) of [H₃BTsP]Cl and its complexes

¹H NMR spectroscopy

Compound	H ₃	H ₂	H _{1a}	H _{1b}	H ₈	H ₆	Ph	H ₅	H ₇
[H ₃ BTsP]Cl	11.69 1H, br s	10.21 1H, s	8.63 1H, s	8.38 1H, s	8.30 1H, d, ³ J = 5.6	8.12 1H, ddd, ⁴ J = 1.3, ³ J = 7.2, ³ J = 8.7	7.91-7.76 4H, m 7.53-7.35 7H, m		7.20 1H, t ³ J = 6.3
38	10.52 1H, br s	9.64 1H, s	8.56 1H, s	8.29 1H, s	8.07 1H, s	7.80 1H, s	7.69 2H, m 7.58 2H, m 7.39-7.26 7H, m		6.92 1H, s
39	11.60 1H, br s	10.17 1H, s	8.64 1H, s	8.39 1H, s	8.25 1H, d ³ J = 5.5	8.10 1H, t ³ J = 8.0	7.86 4H, m 7.50-7.37 7H, m		7.19 1H, t ³ J = 6.5

Table 8.4. Chemical shifts (ppm) and spin coupling constants (Hz) of [H₃BTsP]Cl and its complexes in DMSO-*d*₆

¹³C NMR spectroscopy

Compound	C=S	C=N	C ₄	C ₈	C ₆	C ₇	C ₅	Ph
[H ₃ BTsP]Cl ^a	179.8	146.0, 145.1	150.9	141.6	138.8	116.6	113.1	133.5, 133.0, 131.1, 130.7, 129.4, 127.6, 127.3
38^a	179.5	143.5	154.3	142.2	141.6	116.8	110.7	134.0, 133.7, 130.7, 130.3, 129.5, 129.3, 127.4, 126.6
39^a	179.8	146.0, 145.2	151.0	141.5	138.7	116.7	113.1	133.4, 133.1, 131.2, 130.8, 129.5, 129.4, 127.4, 127.3
40^b	175.1	146.7, 144.2	149.8	137.7		116.3	113.3	132.9, 128.0

^a: DMSO-*d*₆; ^b: CP/MAS

Table 8.5. Chemical shifts (ppm) of [H₃BTsP]Cl and its complexes

8.3. Discusión de resultados

Inicialmente, las reacciones se llevaron a cabo añadiendo disoluciones de nitrato de zinc, cadmio o mercurio sobre una disolución de [H₃BTsP]Cl en metanol, en una relación metal:ligando 1:1. Con nitrato de zinc a temperatura ambiente la reacción no progresa, ya que se recuperó prácticamente la totalidad del ligando añadido, aunque con nitrato en vez del cloruro de partida. Trabajando a reflujo se pudo aislar el complejo **38**, aunque con bajo rendimiento, lo que está de acuerdo con la aparición en las aguas madres de parte del ligando. Cuando la reacción se realiza en etanol se obtiene también el complejo **38**, pero con un rendimiento notablemente mejor. Con nitrato de cadmio sí se produce reacción en metanol a temperatura ambiente, obteniéndose el complejo **39**. La reacción con la sal de mercurio en etanol dio lugar al complejo **40**, mientras que en metanol se recuperaron los reactivos. Los datos analíticos de los complejos **38** y **39** confirman la relación estequiométrica 1:1. Además, los análisis del complejo **38** indican la presencia de un nitrato y sugieren la sustitución del otro grupo nitrato por un Cl⁻, y por tanto que el ligando actúa como molécula neutra. En cambio, los análisis del complejo **39** muestran la presencia de dos grupos nitrato, por lo que el ligando actúa también como un dador neutro.

Las medidas de conductividad molar en DMF (Tabla 8.1) indican que el complejo **39** es molecular, mientras que los complejos **38** y **40** son electrolitos 1:1 [1].

8.3.1. Difracción de rayos-X

Los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes se recogen en la Tabla VII de la parte experimental. En todos los complejos el ligando actúa como un quelato N₃S, formando tres anillos de cinco miembros que aportan gran estabilidad. Las estructuras confirman la presencia de los grupos nitrato enlazados para el complejo **39** o como contraión para el complejo **38**. Además, en este último también se confirma la presencia de un ión cloruro actuando como ligando. En la Tabla 8.6 se indican las distancias y ángulos de enlace del ligando en ambos complejos.

	1	2.CH₃OH
S(1)-C(1)	1.712(3)	1.693(2)
C(4)-N(6)	1.349(3)	1.341(3)
C(4)-N(3)	1.383(3)	1.387(3)
C(3)-N(5)	1.278(3)	1.288(3)
C(2)-N(4)	1.291(3)	1.284(3)
C(1)-N(1)	1.314(3)	1.320(3)
C(1)-N(2)	1.366(3)	1.365(3)
N(3)-N(5)	1.339(3)	1.344(2)
N(4)-N(2)	1.351(3)	1.357(2)
N(6)-C(4)-N(3)	117.4(2)	119.09(18)
N(6)-C(4)-C(5)	122.3(2)	122.02(19)
N(5)-C(3)-C(2)	112.5(2)	115.31(17)
N(4)-C(2)-C(3)	113.7(2)	115.37(17)
N(1)-C(1)-S(1)	121.1(2)	120.43(16)
N(2)-C(1)-S(1)	123.8(2)	124.79(16)
N(1)-C(1)-N(2)	115.1(2)	114.78(19)
C(8)-N(6)-C(4)	118.1(2)	119.27(19)
N(5)-N(3)-C(4)	115.7(2)	118.06(17)
N(4)-N(2)-C(1)	117.2(2)	119.65(18)

Tabla 8.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del ligando en los complejos **38** y **39**

La unidad asimétrica del complejo **38** está formada por el catión [Zn(Cl)(H₂BTsP)]⁺ y un anión nitrato. El zinc está penta-coordinado por un ligando neutro, que se coloca en la base de una pirámide de base cuadrada y por un cloruro en la posición axial (Figura 8.1), con un valor de $\tau = 0.081$ [30]. El ligando está ligeramente doblado con el azufre 0.039 Å por debajo del plano medio formado por C(1)-N(2)-N(4)-C(2)-C(3)-N(5)-N(3)-C(4)-N(6), y con el zinc 0.546 Å por encima del mismo. Las distancias y ángulos de enlace en los que participa el ión metálico están recogidos en la Tabla 8.7. Existen enlaces de hidrógeno entre el N(3) y el Cl(1) de otra molécula, que da lugar a la formación de dímeros, que a su vez se unen mediante enlaces de hidrógeno entre los oxígenos de los grupos nitrato con el N(1) y el N(2) (Tabla 8.8), dando lugar a cadenas a lo largo de la dirección (1, 0, -1).

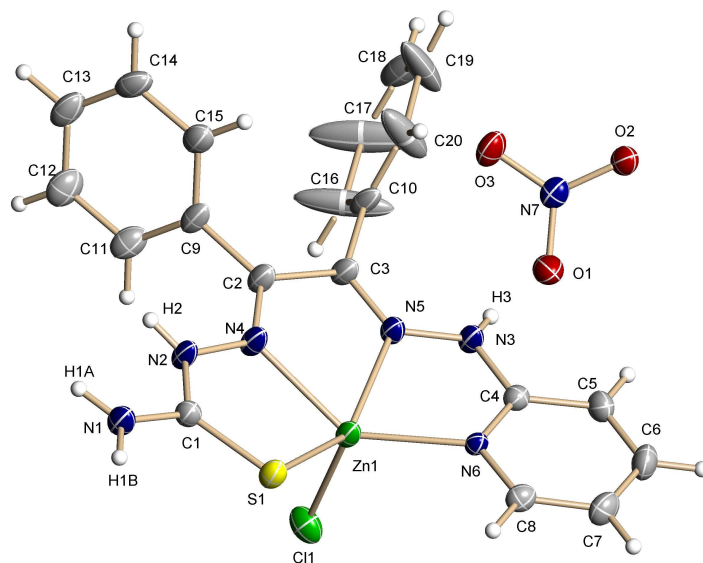


Figura 8.1. Estructura cristalina del complejo **38**. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad

Zn(1)-N(6)	2.088(2)	Zn(1)-Cl(1)	2.2951(9)
Zn(1)-N(5)	2.157(2)	Zn(1)-S(1)	2.3669(8)
Zn(1)-N(4)	2.149(2)		
N(6)-Zn(1)-N(4)	139.74(9)	N(5)-Zn(1)-S(1)	144.57(6)
N(6)-Zn(1)-N(5)	74.97(8)	Cl(1)-Zn(1)-S(1)	104.22(3)
N(4)-Zn(1)-N(5)	71.04(8)	C(1)-S(1)-Zn(1)	96.84(9)
N(6)-Zn(1)-Cl(1)	105.75(6)	C(4)-N(6)-Zn(1)	114.65(17)
N(4)-Zn(1)-Cl(1)	102.41(8)	C(3)-N(5)-Zn(1)	121.20(18)
N(5)-Zn(1)-S(1)	103.03(7)	N(3)-N(5)-Zn(1)	113.05(16)
N(6)-Zn(1)-S(1)	117.99(6)	C(2)-N(4)-Zn(1)	120.19(18)
N(4)-Zn(1)-S(1)	81.29(6)	N(2)-N(4)-Zn(1)	117.52(17)

Tabla 8.7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **38**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(1)#1	0.88	2.07	2.884(3)	153.0
N(1)-H(1B)...O(3)#2	0.88	2.25	2.963(3)	137.7
N(2)-H(2)...O(2)#1	0.79(3)	2.07(3)	2.850(3)	169(3)
N(3)-H(3)...Cl(1)#3	0.79(3)	2.46(3)	3.207(2)	160(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 $x-1, y, z$; #2 $-x+1, -y, -z+2$; #3 $-x+2, -y, -z+1$

Tabla 8.8. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **38**

El complejo [Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] **39** cristaliza con una molécula de metanol. El cadmio está coordinado a un ligando neutro y a dos grupos nitrato, uno que actúa como monodentado y otro como bidentado, en una geometría de octaedro truncado (Figura 8.2). Las distancias y ángulos de enlace se recogen en la tabla 8.9. A diferencia del complejo **38**, el ligando se aleja bastante de la planaridad. Las unidades [Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] se encuentran unidas entre sí a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH y los oxígenos de los grupos nitrato (Tabla 8.10, Figura 8.3), dando lugar a la formación de capas en el plano *ac*.

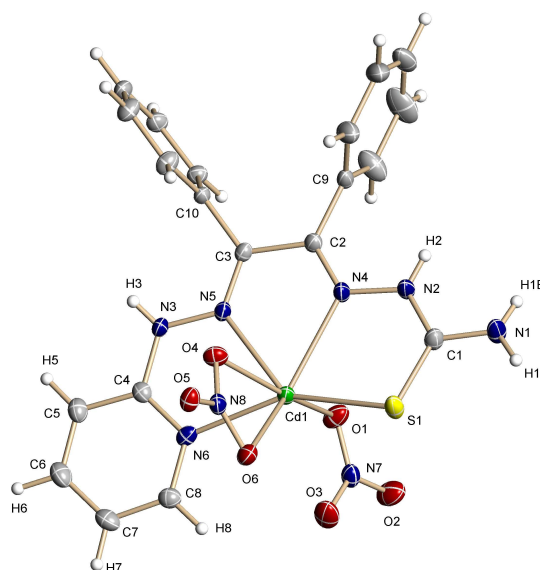


Figura 8.2. Estructura cristalina del complejo **39**.CH₃OH. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Se ha omitido por claridad la molécula de disolvente

Cd(1)-N(6)	2.3261(19)	Cd(1)-O(1)	2.3659(16)
Cd(1)-N(5)	2.4106(16)	Cd(1)-O(4)	2.4174(15)
Cd(1)-N(4)	2.4236(17)	Cd(1)-S(1)	2.5469(6)
N(6)-Cd(1)-N(4)	132.94(6)	N(4)-Cd(1)-S(1)	74.48(4)
N(6)-Cd(1)-N(5)	68.63(6)	N(5)-Cd(1)-S(1)	138.79(4)
N(4)-Cd(1)-N(5)	64.80(6)	O(1)-Cd(1)-S(1)	91.75(5)
N(6)-Cd(1)-O(1)	91.10(6)	O(4)-Cd(1)-S(1)	101.45(4)
N(4)-Cd(1)-O(1)	81.18(6)	C(1)-S(1)-Cd(1)	101.22(7)
N(5)-Cd(1)-O(1)	88.25(6)	C(4)-N(6)-Cd(1)	117.36(14)
O(1)-Cd(1)-O(4)	164.67(5)	C(3)-N(5)-Cd(1)	121.69(13)
N(6)-Cd(1)-O(4)	80.80(6)	N(3)-N(5)-Cd(1)	114.76(12)
N(4)-Cd(1)-O(4)	94.77(6)	C(2)-N(4)-Cd(1)	121.74(14)
N(5)-Cd(1)-O(4)	76.71(5)	N(2)-N(4)-Cd(1)	117.85(12)
N(6)-Cd(1)-S(1)	152.51(4)		

Tabla 8.9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del complejo **39**.CH₃OH

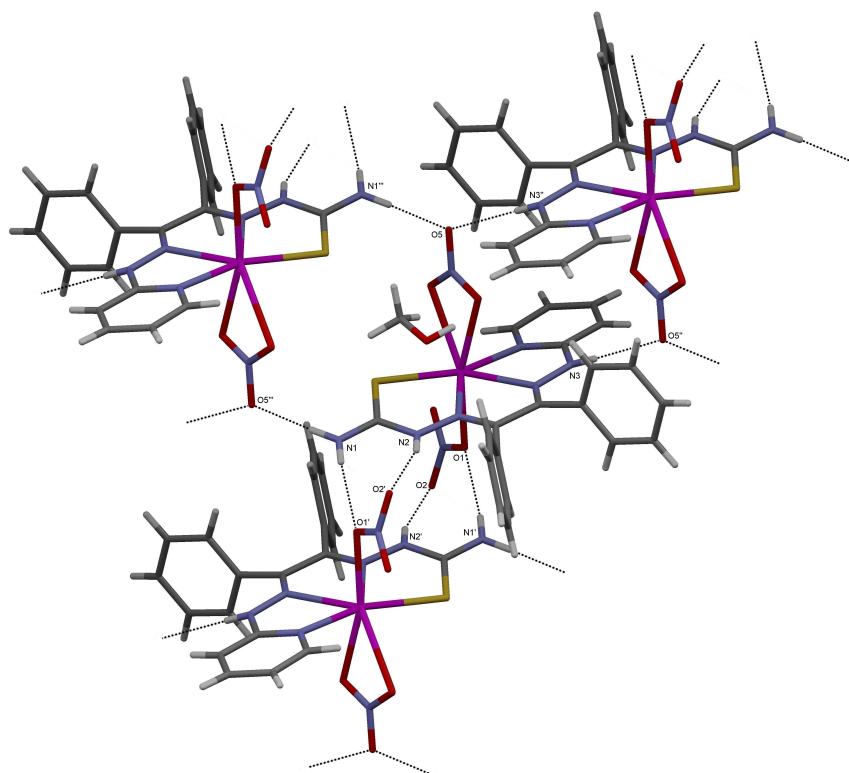


Figura 8.3. Enlaces de hidrógeno del complejo **39**.CH₃OH

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(5)#1	0.88(3)	1.99(3)	2.867(2)	177(3)
N(1)-H(1B)...O(1)#2	0.82(3)	2.11(3)	2.864(3)	153(3)
N(2)-H(2)...O(2)#2	0.80(3)	2.28(3)	3.048(3)	161(3)
N(3)-H(3)...O(5)#3	0.77(3)	2.15(3)	2.914(2)	169(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y, -z+2; #2 -x+2, -y, -z+2; #3 -x+1, -y, -z+1

Tabla 8.10. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el complejo **39**.CH₃OH

Como se ha comentado previamente, al llevar a cabo la síntesis del complejo de zinc **38** en metanol, se obtuvieron cristales en los que el cloruro del ligando ha sido sustituido por un nitrato. Su estructura cristalina consiste en un catión [H₃BTsP]⁺, un anión NO₃⁻ y dos moléculas de metanol (Figura 8.4). La distancia C-S (tabla 8.11) es significativamente más corta que la correspondiente a un enlace sencillo, que junto con la presencia del hidrógeno hidrazínico, indica que el ligando se encuentra en forma imina-tiona, aunque con una cierta deslocalización de carga [31]. Las ramas de tiosemicarbazona y de hidrazonapiridina son

prácticamente planas y forman entre sí un ángulo de 82.22°, disposición similar a la encontrada en el ligando [H₃BTsQ]Cl. Además, la rama tiosemicarbazona presenta una disposición *E* con respecto al enlace C(1)-N(2).

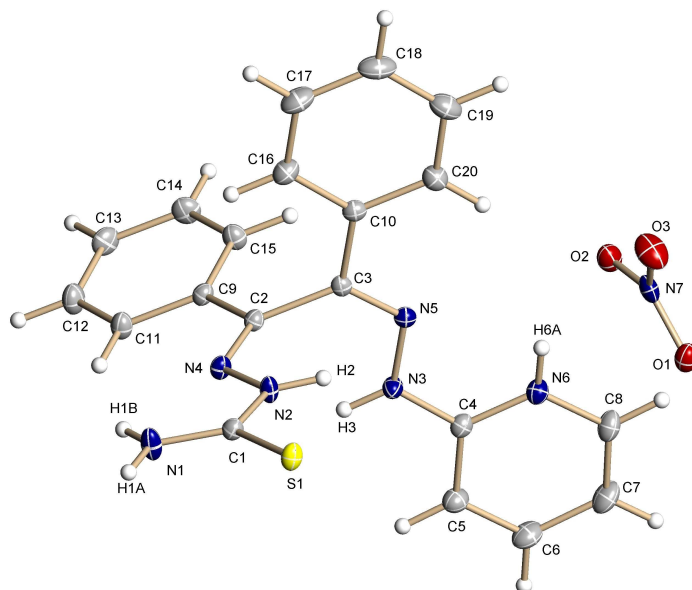


Figura 8.4. Estructura cristalina de [H₃BTsP]NO₃·2CH₃OH. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Se han omitido por claridad las moléculas de disolvente

S(1)-C(1)	1.6824(11)	C(4)-N(6)	1.3389(14)
C(1)-N(1)	1.3200(13)	C(8)-N(6)	1.3606(14)
C(1)-N(2)	1.3612(14)	N(1)-H(1A)	0.866(19)
C(2)-N(4)	1.2889(14)	N(1)-H(1B)	0.862(18)
C(2)-C(9)	1.4741(14)	N(2)-H(2)	0.8800
C(3)-C(2)	1.5000(14)	N(3)-H(3)	0.870(17)
C(3)-N(5)	1.2919(13)	N(3)-N(5)	1.3663(12)
C(3)-C(10)	1.4747(14)	N(4)-N(2)	1.3702(12)
C(4)-N(3)	1.3567(13)	N(6)-H(6A)	0.859(18)
N(6)-C(4)-N(3)	119.45(10)	C(4)-N(6)-H(6A)	119.0(11)
N(6)-C(4)-C(5)	119.10(10)	C(8)-N(6)-H(6A)	118.4(11)
N(3)-C(4)-C(5)	121.45(10)	C(4)-N(3)-N(5)	117.37(9)
N(5)-C(3)-C(10)	118.48(9)	C(4)-N(3)-H(3)	117.7(11)
N(5)-C(3)-C(2)	123.48(9)	N(5)-N(3)-H(3)	125.0(11)
C(10)-C(3)-C(2)	118.02(9)	C(3)-N(5)-N(3)	118.12(9)
N(4)-C(2)-C(9)	118.86(9)	C(2)-N(4)-N(2)	117.72(9)
N(4)-C(2)-C(3)	123.06(9)	C(1)-N(2)-N(4)	119.16(8)
C(9)-C(2)-C(3)	117.97(9)	C(1)-N(2)-H(2)	120.4
N(1)-C(1)-N(2)	117.65(10)	N(4)-N(2)-H(2)	120.4
N(1)-C(1)-S(1)	122.86(8)	C(1)-N(1)-H(1B)	120.1(11)
N(2)-C(1)-S(1)	119.49(8)	C(1)-N(1)-H(1A)	117.9(12)
C(4)-N(6)-C(8)	122.54(10)	H(1A)-N(1)-H(1B)	121.8(16)

Tabla 8.11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de [H₃BTsP]NO₃·2CH₃OH

Existen numerosos enlaces de hidrógeno entre los grupos amino, el azufre, los nitratos y las moléculas de metanol (Tabla 8.12), que dan lugar a una estructura tridimensional.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	<(DHA)
N(6)-H(6A)...O(2)	0.859(18)	2.006(18)	2.7907(13)	151.4(15)
O(4)-H(4)...O(5)	0.83(2)	1.94(2)	2.7544(15)	167.5(19)
O(5)-H(5B)...O(3)#1	0.88(3)	1.88(3)	2.7463(15)	172(2)
N(3)-H(3)...O(4)#2	0.870(17)	1.950(17)	2.7922(13)	162.6(15)
N(2)-H(2)...S(1)#3	0.88	2.71	3.4710(9)	145.7
N(1)-H(1B)...O(1)#1	0.862(18)	2.253(18)	3.0175(13)	147.8(15)
N(1)-H(1A)...O(1)#3	0.866(19)	2.142(19)	3.0033(14)	173.2(17)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 x, y-1, z; #2 x+1, y, z; #3 -x+1, -y+1, -z+1

Tabla 8.12. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en [H₃BTsP]NO₃·2CH₃OH

8.3.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los complejos (Tabla 8.2) muestran un pico correspondiente a [M(HBTsP)]⁺, confirmando la estequiometría propuesta. Las distribuciones isotópicas experimentales de los picos coinciden con las teóricas (Figura 8.5).

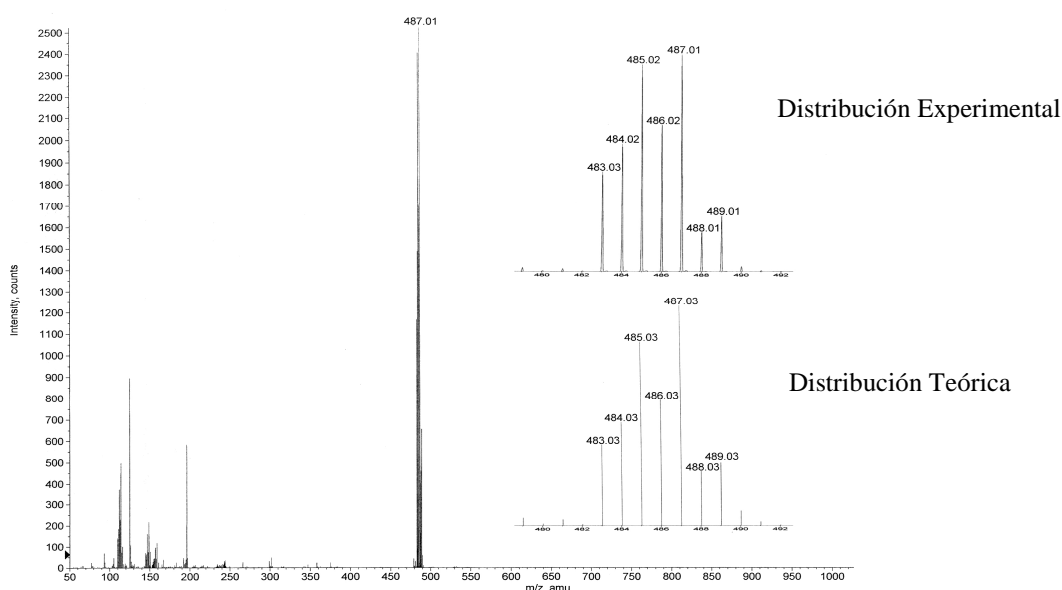


Figura 8.5. Espectro ESI⁺ de [Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] **39**

8.3.3. Espectroscopia infrarroja

El desplazamiento de las bandas pertenecientes a la $\nu(\text{CS})$ y a la $\nu(\text{CN})$ de los espectros de infrarrojo de todos los complejos, sugiere la coordinación de estos grupos al metal [10]. Los espectros de los complejos con grupos nitrato muestran una banda adicional a 1385 cm^{-1} (Figuras 8.6 y 8.7).

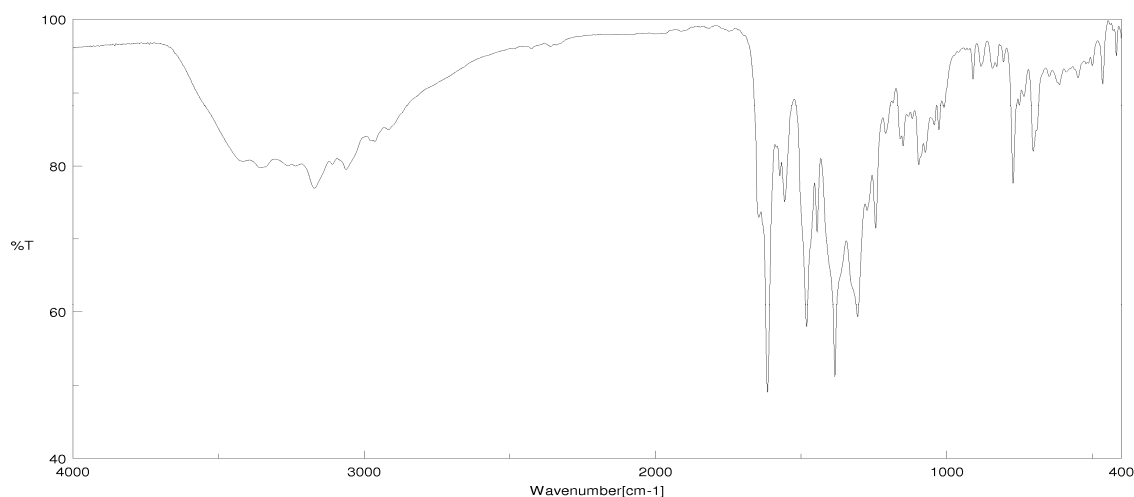


Figura 8.6. Espectro de IR de [Zn(Cl)(H₂BTsP)]NO₃ **38**

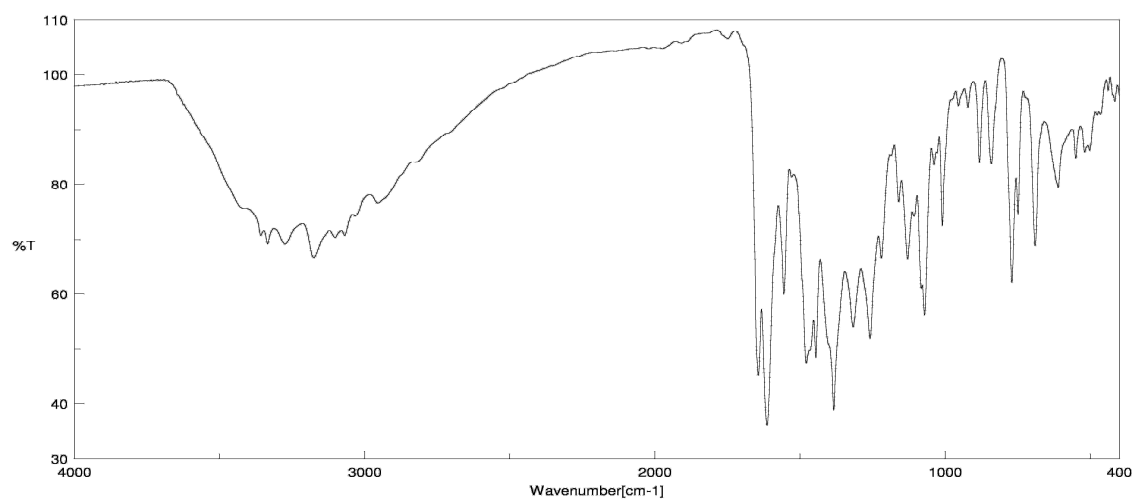


Figura 8.7. Espectro de IR de [Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] **39**

8.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón

Las espectros de los complejos **38** y **39** muestran dos señales correspondientes a los hidrógenos lábiles (Tabla 8.4), que indican que el ligando actúa como una molécula neutra. Para el complejo **40** no fue posible obtener un espectro bien resuelto en ningún disolvente.

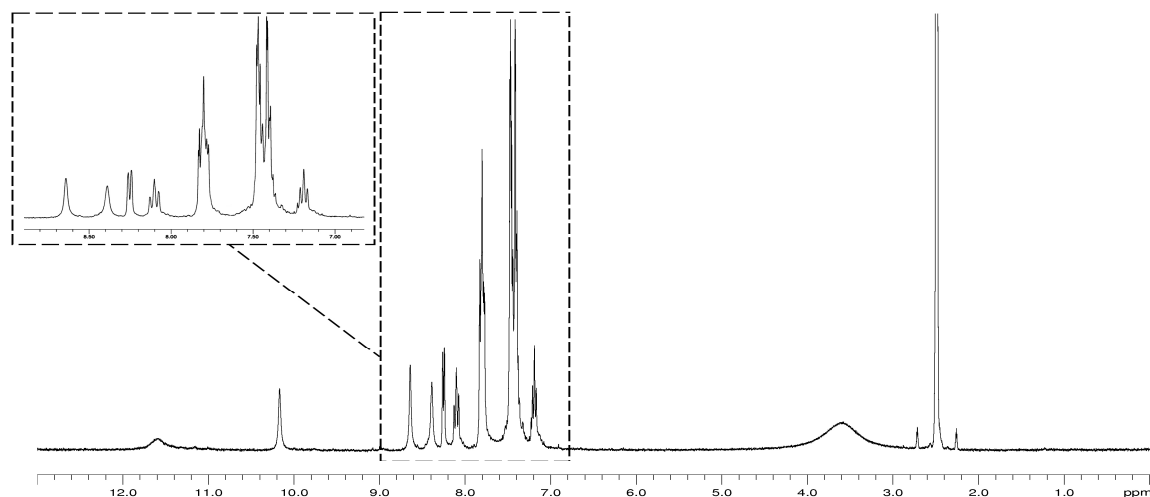


Figura 8.8. Espectro de ¹H RMN (DMSO-*d*₆) de [Cd(NO₃)₂(H₂BTsP)] **39**

8.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono

Los espectros de ¹³C RMN se registraron en DMSO-*d*₆ para los complejos **38** y **39** (Figura 8.9) y en estado sólido para el complejo **40** (Figura 8.10). En el complejo **39** no se observa desplazamiento de las señales, mientras que en el complejo **38** las bandas correspondientes al CN y a la piridina sí han cambiado claramente su posición y en el complejo **40** es la CS la que se encuentra desplazada (Tabla 8.5). A pesar de que estos datos no indican claramente el modo de coordinación N₃S, éste se ha podido confirmar en los complejos **38** y **39** y en todos los demás compuestos con ligandos híbridos caracterizados mediante difracción de rayos-X.

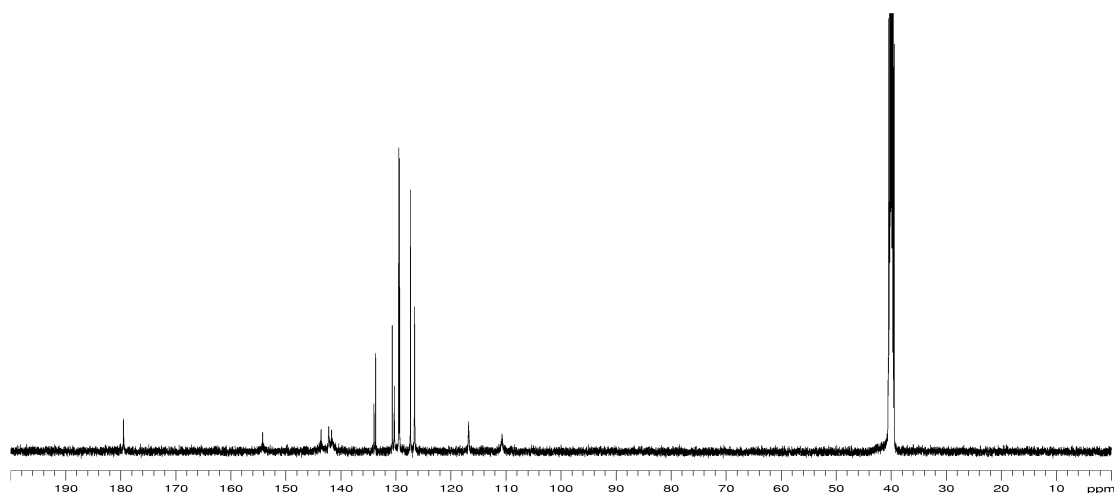


Figura 8.9. Espectro de ¹³C RMN (DMSO-*d*₆) de [Zn(Cl)(H₂BTsP)]NO₃ **38**

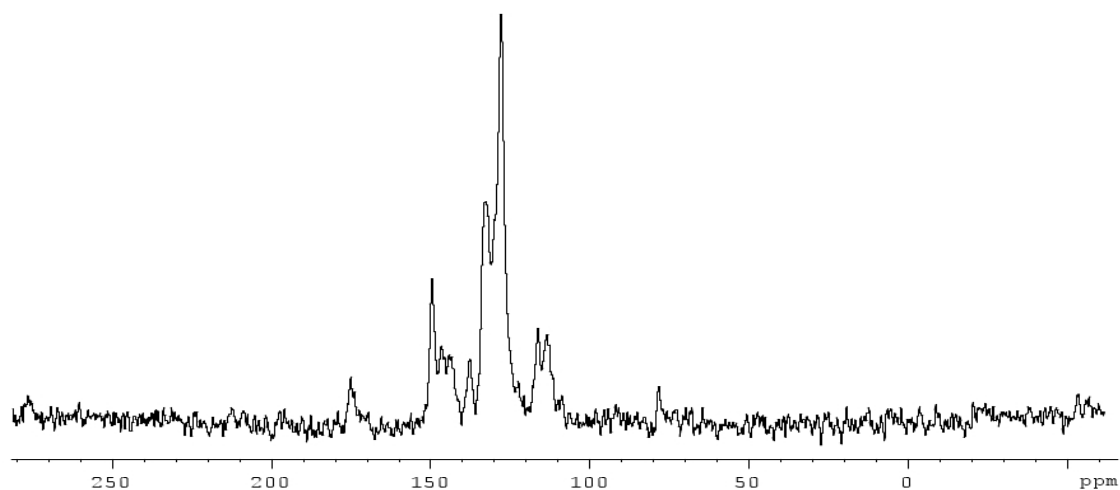
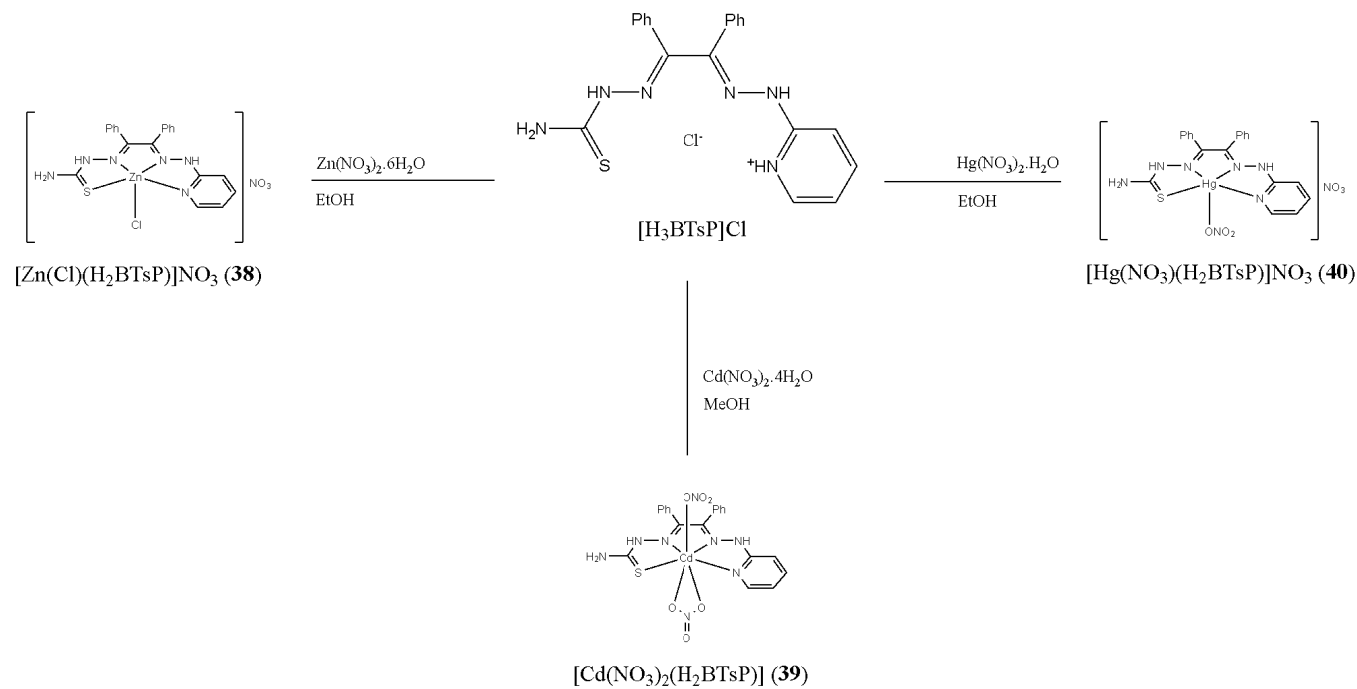


Figura 8.10. Espectro de ¹³C CP/MAS RMN de [Hg(NO₃)(H₂BTsP)]NO₃ **40**

A la vista de los datos obtenidos de las distintas técnicas, y por comparación con los demás complejos descritos en esta memoria, se propone para el complejo **40** una estructura en la que el metal se encuentra enlazado a un ligando neutro que actúa como quelato N₃S, con un nitrato monodentado en el vértice de una pirámide de base cuadrada, y con un nitrato fuera de la esfera de coordinación.

En el Esquema 8.1 se muestran las reacciones estudiadas y las estructuras propuestas para los complejos.



9. Bibliografía de compuestos de coordinación

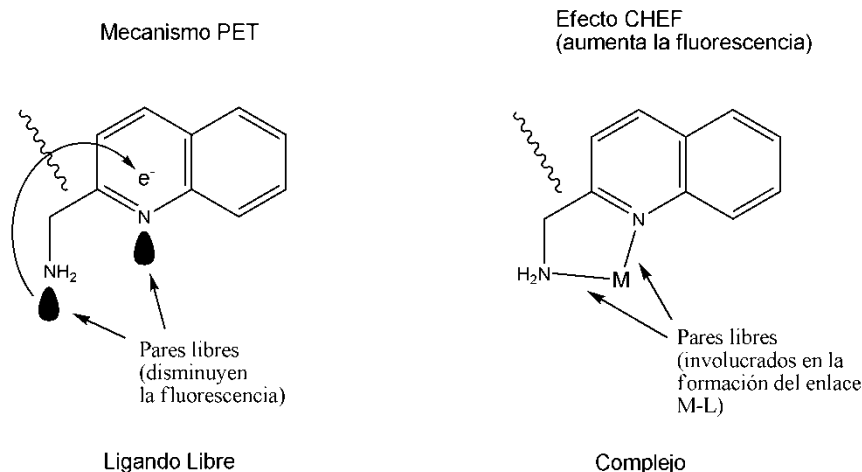
- [1] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
- [2] G. Anantharaman, M. G. Walawalkar, R. Murugaved, B. Gabor, R. Herbst-Irmer, M. Baldus, B. Angerstein, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4482.
- [3] A. Tamayo, E. Oliveira, B. Covelo, J. Casabó, L. Escrische, C. Lodeiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1809.
- [4] S. A. Barnett, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *Dalton Trans.* **2005**, 3852.
- [5] E. R. Acuña-Cueva, R. Faure, N. A. Illán-Cabeza, S. B. Jiménez-Pulido, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozábal, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 342, 209.
- [6] P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 259.
- [7] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 500.
- [8] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, “*Transition Metal Sulfur Chemistry*”, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.
- [9] S. Patay, “*The Chemistry of Thiol Group*”, Ed. John Wiley and Sons, London, **1984**. Vol. 1-2.
- [10] K. Nakamoto, “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 5^a ed., Wiley, New York, **1997**.
- [11] D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10424.
- [12] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5222.
- [13] P. S. Marchetti, S. Bank, T. W. Bell, M. A. Kennedy, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2063.
- [14] M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 43.
- [15] R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.* **2005**, 572.
- [16] D. L. Reger, S. M. Meyers, S. S. Mason, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4996.
- [17] M. L. Helm, L. L. Hill, J. P. Lee, D. G. Van Derveer, G. J. Grant, *Dalton Trans.* **2006**, 3534.
- [18] M. Munakata, S. Kitagawa, F. Yagi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 964.
- [19] J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, M. L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 83 y referencias incluidas.

- [20] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L. M. Fostiak, I. García-Santos, J. K. Swearingen, D. X. West, *Polyhedron* **2004**, 23, 2303.
- [21] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1911.
- [22] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, A. E. Liberta, C. Maichle-Mössmer, M. M. Salberg, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 965.
- [23] J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. García-Vega, M. Rosende, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, M. Vázquez, *Polyhedron* **2008**, 27, 2436.
- [24] U. Abram, A. Castiñeiras, I. García-Santos, R. Rodríguez-Riobó, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3079.
- [25] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2011.
- [26] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 492.
- [27] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García, D. X. West, *Polyhedron* **2003**, 22, 1147.
- [28] B. Wrackmeyer, R. Contreras, “*Annual Reports on NMR Spectroscopy*”, Academic Press, San Diego, CA **1992**, 267.
- [29] A. A. Isab, H. P. Perzanowski, *J. Coord. Chem.* **1990**, 21, 247.
- [30] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [31] E. Sutton, “*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (Supplement)*”, The Chemical Society, London, **1965**.

10. Estudios de emisión de fluorescencia

Introducción

La mayoría de los ligandos que se usan como sensores potenciales para detectar metales, tienen anillos de piridina o quinolina como grupos coordinantes o como fluoróforos (quinolina) [1-5]. En los últimos años, se han estudiado intensivamente sensores fluorescentes de zinc basados en la transferencia electrónica fotoinducida (PET, “Photoinduced Electron-Transfer”). En estos sistemas, el enlace del zinc a un heteroátomo localizado cerca de un cromóforo previene la PET, incrementando la fluorescencia de la molécula sensora. La fluorescencia de la molécula libre es la base para el diseño de estos detectores de zinc basados en PET. En el mecanismo PET, y causado por la radiación, los pares de electrones libres sobre átomos dadores, tales como nitrógeno, se transfieren al sistema π del anillo del fluoróforo disminuyendo su fluorescencia. Si estos mismos pares están involucrados en el enlace a un ion metálico se alivia el efecto de apagamiento PET, dando lugar al denominado efecto de aumento de la intensidad de la fluorescencia por quelación (CHEF, “Chelation Enhanced Fluorescence Effect”), donde los iones metálicos pueden ser detectados por el aumento de la intensidad de la fluorescencia [6,7]. Esto se puede representar en el gráfico siguiente:



Además del mencionado mecanismo PET, un ligando puede ser útil como sensor fluorescente si en presencia de un ión metálico varía alguno de los siguientes parámetros: la intensidad (aumento o disminución), la longitud de onda tanto en el espectro de excitación como en el de emisión, la anisotropía o el tiempo de vida medio de la especie [7].

En esta Tesis se han preparado diversos ligandos asimétricos basados en tiosemicarbazonas con el objeto de evaluar si alguno de ellos podría ser utilizado como

sensor fluorescente de zinc(II), cadmio(II) o mercurio(II), por lo que se han estudiado sus propiedades fluorescentes.

10.1. Derivados de H₂AMeTsQ y [H₃AMeTsQ]Cl

En la Tabla 10.1 se resumen los máximos de los espectros de emisión de fluorescencia de ambos ligandos y de sus derivados metálicos.

Compuesto	λ_{em} (nm)	I _{relativa}
H ₂ AMeTsQ	442	3046
[H ₃ AMeTsQ]Cl	446	2275
[Zn(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 7	443	2800
[Zn(HAMeTsQ)(CH ₃ OH)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 8	399, 496	1279, 371
[Cd(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O 10	448	1878
[Cd(AMeTsQ)] ₂ ·H ₂ O 12	399, 584	373, 671
[[Hg(HAMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O] _n 13	449	307
[Zn(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 16	447	2619
[Zn(Cl)(HAMeTsQ)] 17	434	972
[Cd(Cl)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ ·H ₂ O 18	447	1690
[Cd(Cl)(HAMeTsQ)] 19	434, 580	591, 315
[Hg(NO ₃)(H ₂ AMeTsQ)]NO ₃ 20	451	998

Tabla 10.1. Máximos de emisión de fluorescencia e intensidades relativas de H₂AMeTsQ, [H₃AMeTsQ]Cl y de sus complejos ($\delta_{exc} = 325$ nm)

Tanto la forma molecular como la iónica del ligando muestran fluorescencia a longitudes de onda próximas, aunque la especie neutra muestra una intensidad mayor (Figura 10.1). Esta diferencia se justifica por un mecanismo de apagamiento de la fluorescencia causado por la presencia de iones cloruro. De hecho, esta disminución de la fluorescencia de los cloruros de quinolinio les hace adecuados como posibles indicadores fluorescentes para medir la actividad del Cl⁻ intracelular [8].

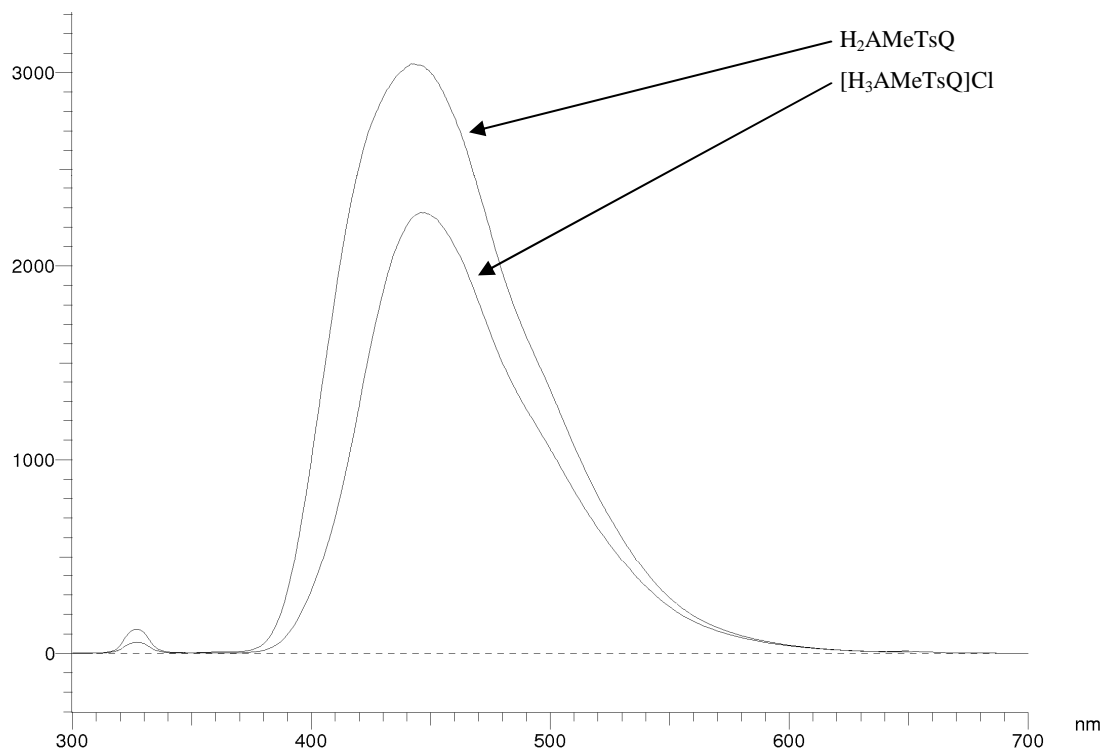


Figura 10.1. Espectro de emisión de H_2AMeTsQ y $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$)

La excitación de los complejos derivados de estos ligandos da lugar a un máximo de emisión de fluorescencia a distintas longitudes de onda en la mayoría de los complejos (**7**, **10**, **13**, **16**, **17**, **18** y **20**, Figura 10.2), mientras que se observan dos bandas en los espectros de **8**, **12** y **19** (Figura 10.3) y los complejos **9**, **11**, **14** y **15** resultaron no ser fluorescentes (Tabla 10.1). En general, los derivados de mercurio(II) son menos fluorescentes que los de los de zinc o cadmio. Los complejos que muestran una mayor intensidad, intermedia entre las observadas en las dos formas del ligando, son los complejos de zinc **7** y **16** (Figura 10.2). El ligando se comporta en ambos complejos como dador neutro presentando el zinc(II) una geometría de pirámide de base cuadrada aunque con diferente esfera de coordinación. En el complejo **7**, la quinta posición está ocupada por un grupo nitrato monodentado, mientras que en el **16** es un ligando cloruro el que está enlazado al metal. El siguiente complejo en orden de intensidad es el derivado de cadmio **10**, equivalente al compuesto con zinc **7**, seguido por el derivado **18**, también de cadmio y con una forma equivalente a la del complejo de zinc **16**. Esta variación está de acuerdo con el hecho de que el ligando actúa de forma idéntica en los complejos **7** y **10**, así como en los compuestos **16** y **18**, y pone de manifiesto la importancia del tamaño del centro metálico en la fluorescencia.

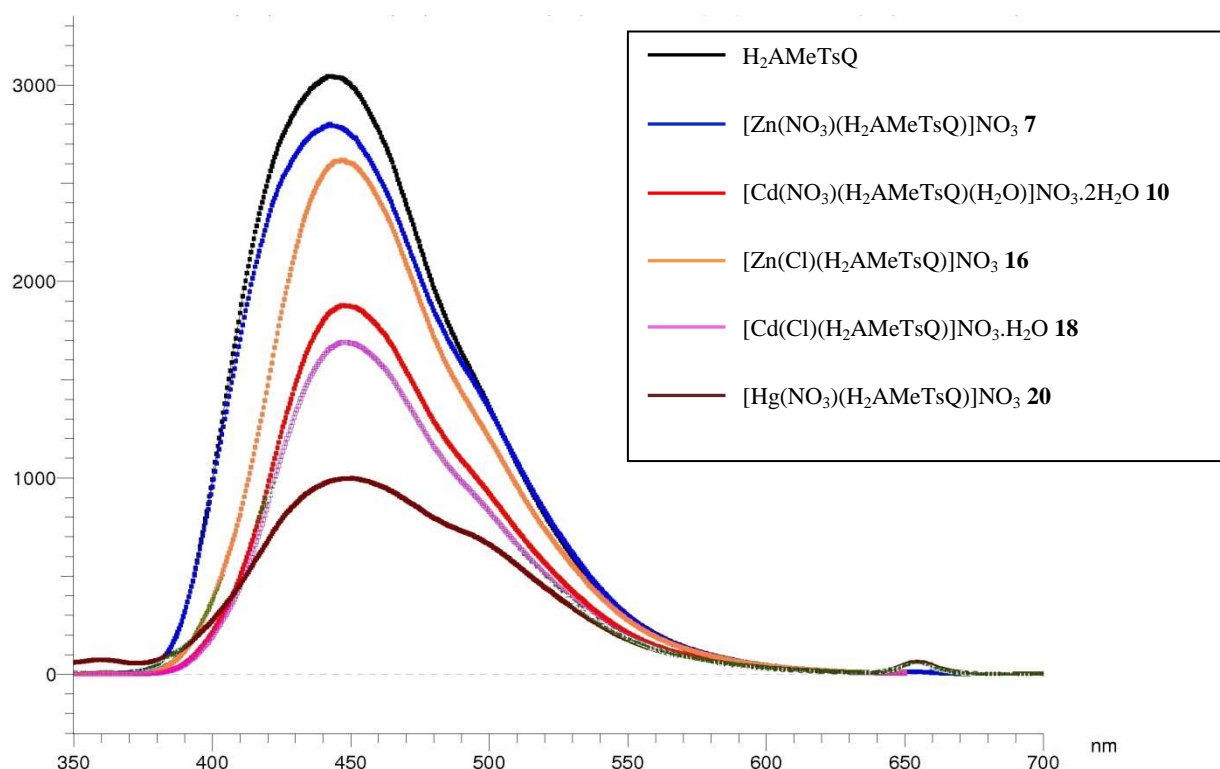


Figura 10.2. Espectros de emisión de fluorescencia de los complejos con el ligando actuando como dador neutro

El resto de los compuestos de coordinación muestran intensidades bastante menores, aunque la tendencia parece ser $\text{H}_2\text{AMeTsQ} > \text{AMeTsQ}$. En la Figura 10.3 se representan los espectros de los complejos con el ligando monodesprotonado. La disminución o incluso pérdida de la fluorescencia del ligando, dependiendo del grado de desprotonación de éste, pone de manifiesto la importancia de la deslocalización electrónica en el anillo de quinolina, incluso cuando el hidrógeno que se pierde es el de la rama tiosemicarbazona.

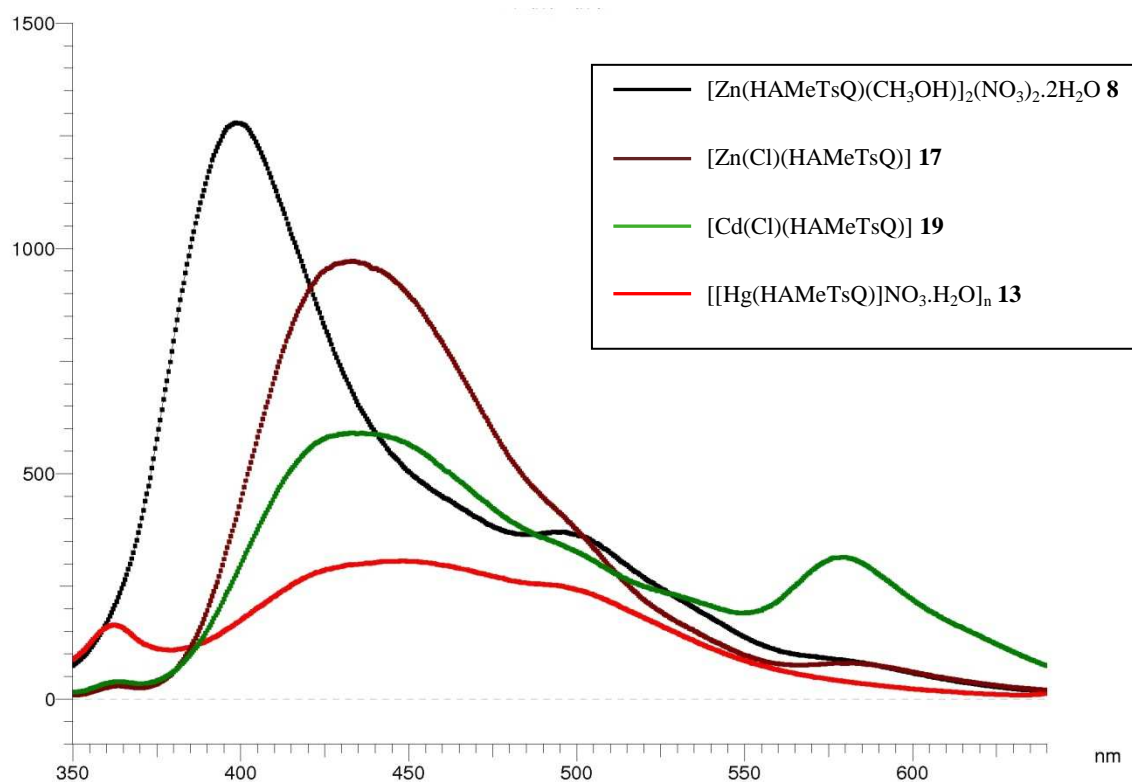


Figura 10.3. Espectros de emisión de fluorescencia de los complejos con el ligando monodesprotonado

10.2. Derivados de $H_2AMeTsP$ y $[H_3AMeTsP]Cl$

De igual forma que sucede en los derivados de quinolina, ambas formas del ligando asimétrico con 4-metil-3-tiosemicarbazida e hidrazinopiririna, presentan fluorescencia a prácticamente la misma longitud de onda, aunque con mayor intensidad en el caso del ligando neutro (Figura 10.4).

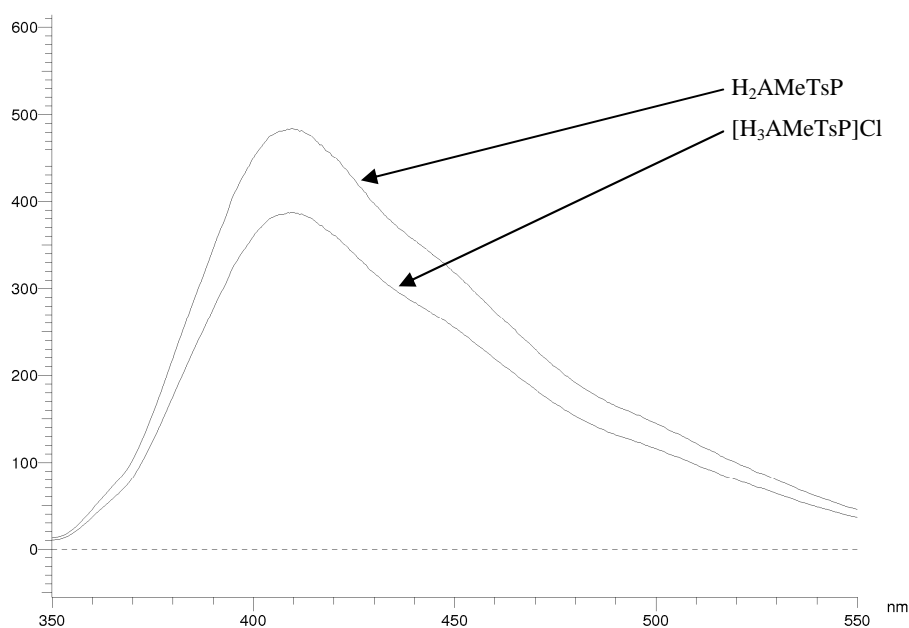


Figura 10.4. Espectro de emisión de H_2AMeTsP y $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 288 \text{ nm}$)

En esta familia, los derivados de zinc y cadmio que contienen el ligando totalmente desprotonado no muestran fluorescencia alguna (complejos **27** y **28**), al igual que los complejos de mercurio (**23**, **26**, **29** y **32**) y el complejo dinuclear de cadmio (**25**). Las longitudes de onda a las que los demás compuestos muestran emisión, así como la intensidad de éstas, están recogidas en la Tabla 10.2.

Compuesto	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$	I_{relativa}
H_2AMeTsP	410	484
$[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$	411	387
$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{AMeTsP})]$ 21	388	819
$[\text{Zn}(\text{HAMeTsP})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ 24	372	570
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{AMeTsP})].\text{CH}_3\text{OH}$ 22	383	1220
$[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{AMeTsP})].2\text{H}_2\text{O}$ 30	411	404
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{AMeTsP})]$ 31	412	605

Tabla 10.2. Máximos de emisión de fluorescencia e intensidades relativas de H_2AMeTsP , $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$ y de sus complejos ($\lambda_{\text{exc}} = 288 \text{ nm}$)

De ellas se desprende que tanto los ligandos como los complejos correspondientes, muestran menores intensidades que las observadas en los complejos del derivado de quinolina, tal y como sería de esperar. Sin embargo, en esta familia se aprecia un considerable aumento en la fluorescencia de los complejos respecto a los ligandos libres (Figura 10.5). En particular, el derivado de cadmio con el ligando neutro y dos nitratos bidentados, complejo **22**, muestra el máximo de emisión a menor longitud de onda que el ligando libre con aproximadamente el triple de intensidad. En este grupo de compuestos también se observan diferencias en la posición e intensidad de la emisión para los complejos de zinc y cadmio con formulas similares, aunque con diferentes esferas de coordinación.

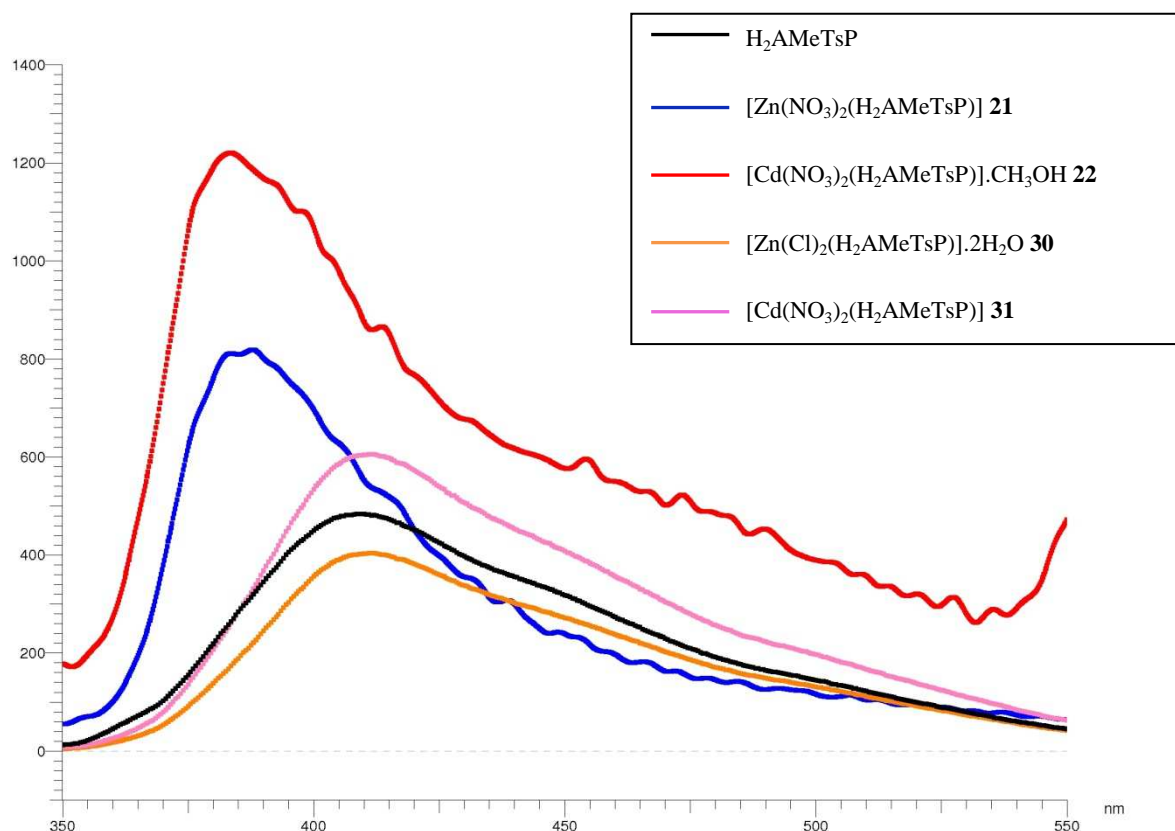


Figura 10.5. Espectros de emisión de fluorescencia de los complejos con el ligando actuando como dador neutro

10.3. Derivados de H₂ATsQ y [H₃ATsQ]Cl

Las medidas de fluorescencia se realizaron empleando la misma λ_{exc} que en el caso de los compuestos de H₂AMeTsQ y [H₃AMeTsQ]Cl, ya que el grupo fluoróforo es el mismo.

Compuesto	λ_{em} (nm)	I _{relativa}
H ₂ ATsQ	442	3640
[H ₃ ATsQ]Cl	446	3213
[Zn(Cl)(HATsQ)] 36	434	1167

Tabla 10.3. Máximos de emisión de fluorescencia e intensidades relativas de H₂ATsQ, [H₃ATsQ]Cl y del complejo **36** ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm)

Los ligandos tienen la misma longitud de onda de emisión que los análogos con 4-metil-3-tiosemicarbazona, ya que tienen el mismo grupo fluoróforo, pero la intensidad de la fluorescencia es mayor.

Al igual que ocurre con los complejos comentados previamente, el complejo **36**, al estar monodesprotonado, es menos fluorescente que el ligando de partida (Figura 10.6). Este complejo presenta la misma λ_{em} que el compuesto análogo [Zn(Cl)(HAMeTsQ)] **17**, lo que indica que ambos tienen estructuras similares en disolución, tal y como sucede en estado sólido.

Como se aprecia por los resultados, la sustitución de la amina secundaria de la rama tiosemicarbazona por una amina primaria, produce un aumento de la intensidad de la fluorescencia sin verse afectadas las longitudes de onda de emisión.

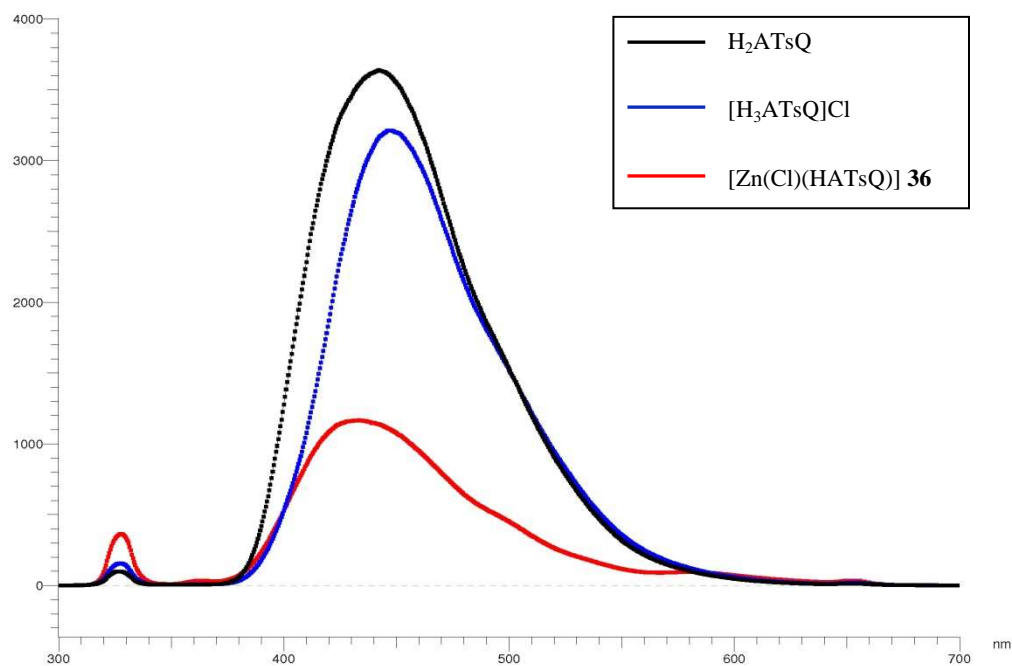


Figura 10.6. Espectros de emisión de fluorescencia de los ligandos y del complejo **36** ($\lambda_{exc} = 325$ nm)

Los resultados obtenidos sugieren que $H_2AMeTsQ$ y H_2ATsQ , así como sus correspondientes cloruros, serían adecuados como sensores fluorescentes de zinc(II) y cadmio(II). Asimismo, los ligandos en los que se ha sustituido la quinolina por piridina parecen ser adecuados para este propósito.

10.4. Bibliografía

- [1] Y. Mikata, M. Wakamatsu, S. Yano, *Dalton Trans.* **2005**, 545.
- [2] T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 1052.
- [3] T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6555.
- [4] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- [5] M. -L. Ho, K. -Y. Chen, G. -H. Lee, Y. -C. Chen, C. -C. Wang, J. -F. Lee, W. -C. Chung, P. -T. Chou, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10304.
- [6] N. J. Williams, W. Gan, J. H. Reibenspies, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1407.
- [7] J. R. Lakowicz, “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”, Third Ed., ed., Springer Science + Business Media, New York, **2006**.
- [8] S. Jayaraman, A. S. Verkman, *Biophys. Chem.* **2000**, 85, 49.

11. Conclusions/conclusiones

Conclusions

1. The synthesis of the symmetric [1+2] ligands from benzil and different thiosemicarbazides is hindered by the formation of the corresponding triazines, which are much more stable than the open-chain derivatives. Substitution of one of the NH_2 hydrogens by a methyl or a phenyl group increases the ease and speed of formation of the cyclic molecules *versus* the formation of the open-chain compounds. In addition, substitution by a phenyl ring leads to more stable triazines than with methyl, due to the aromatic ring gives rise to a great deal of electronic delocalisation, which leads to the synthesis of benzil bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone) in a very low yield.
2. The synthesis of the hybrid ligands requires two successive condensation reactions and is also hampered by the formation of the above-mentioned triazines, as well as by the symmetric [1+2] molecules, and even when the appropriated monothiosemicarbazone is reacted with the second amine, obtaining of the two symmetric [1+2] ligands is possible.
3. The synthetic procedures to obtain the desired hybrid ligands have been established. The diacetyl derivatives can be obtained from both the monothiosemicarbazone or monohidrazonepyridine/quinoline precursors. By contrast, the benzil derivatives can be exclusively obtained from the monohidrazonepyridine/quinoline precursors, since the reaction of benzil with the thiosemicarbazide leads to the formation of the triazines or the [1+2] ligands, but under any of the reaction conditions studied to the corresponding monothiosemicarbazone.
4. The hybrid ligands obtained from diacetyl can be isolated as the neutral molecules H_2AMeTsQ , H_2ATsQ and H_2AMeTsP or as the corresponding chloride salts $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$, $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$ and $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$, while the benzil derivatives are solely obtained as the chloride salts $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$ and $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$.
5. The ligand benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone) $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ can act as a neutral or dianionic donor, while the hybrid ligands can behave as neutral, mono or doubly deprotonated molecules. This different behaviour is due to the different acidity of the two NH groups in the hybrid molecules, which makes possible controlling the deprotonation of both arms or only of the more acidic thiosemicarbazone one, by the addition of the stoichiometric amount of lithium hydroxide.

6. All the ligands behave at least as tetradentate chelate donors, N_2S_2 in the case of $H_2B(MeTs)_2$ and N_3S in the hybrid ligands, leading to the formation of three five-membered chelate rings that confer high stability to the complexes.
7. The ligand $H_2B(MeTs)_2$ can also act as a bridge through one of the sulphur atom to yield binuclear complexes when the ligand is doubly deprotonated. The hybrid ligands can also show this behaviour, leading to the formation of dimers or polymers, when the ligand is anionic.
8. The complexes are synthesised from metal nitrates, but when the chloride salts of the ligands are used, the obtaining of complexes containing chloride bonded to the metal centre is always observed in the case of zinc, sometimes in the case of cadmium, but never with mercury.
9. In many cases, the metal coordination spheres are normally completed by solvent molecules, such as water or methanol and when the ligands are not fully deprotonated, by nitrates or chlorides.
10. The coordination numbers found in the zinc complexes are 5 or 6, although 5 is the most common, with square pyramidal or octahedral arrangements. All the complexes are monomers, except the dimer which contains two monodeprotonated $H_2AMeTsQ$.
11. In the case of cadmium, the coordination numbers range from 5 to 8, being 5 and 7 the most frequent, and a complex containing simultaneously seven and eight-coordinated ions have been characterised. In the coordination spheres have been found both mono or bidentate nitrate groups, what does not happen with zinc and mercury complexes, in which the NO_3^- always binds as monodentate. The geometries found are square pyramidal, octahedral, capped octahedral and dodecahedral. Most of the complexes are monomers, although some dimers have been also obtained.
12. In the mercury compounds, the metal centre is usually five-coordinated in a square pyramidal arrangement, although in one complex six-coordination has been found in an octahedral disposition. The complexes are mostly monomers, although one dimer and one coordination polymer have also been synthesised.

- 13.** The fluorescence of some of the ligands and their complexes has been measured. The quinoline derivatives are much more fluorescent than the pyridine-containing molecules. In the quinoline complexes, the fluorescence decreases upon complexation, while in the pyridine ones usually increases.
- 14.** In general, the complexes containing neutral ligands are more fluorescent than the complexes with anionic donors and substitution of the NHMe by a NH₂ group increases the fluorescence.
- 15.** In the complexes obtained from the ligand H₂AMeTsQ, the zinc derivatives are the most fluorescent, followed by the cadmium complexes and at last by the mercury compounds.

Conclusiones

1. La síntesis de los ligandos simétricos derivados de benzil y distintas tiosemicarbazidas está dificultada por la formación de las triazinas correspondientes, ya que son más estables que los derivados de cadena abierta. La sustitución de uno de los hidrógenos del grupo NH_2 por un metilo o un fenilo aumenta la facilidad y la velocidad de formación de las moléculas cíclicas frente a las de cadena abierta. Además, la sustitución por un fenilo conduce a la formación de triazinas más estables que con metilo, debido a la deslocalización de carga de la triazina en el anillo aromático, lo que hace que el ligando benzil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) se obtenga con muy bajo rendimiento.
2. La síntesis de los ligandos híbridos requiere dos reacciones de condensación sucesivas y está también dificultada por la formación de las triazinas mencionadas anteriormente, así como por los ligandos [1+2] simétricos, e incluso cuando se hace la reacción entre la monotiosemicarbazona adecuada y la segunda amina, es posible obtener los derivados [1+2] simétricos.
3. Se han establecido los procedimientos sintéticos para la obtención de los ligandos híbridos deseados. Los ligandos con diacetil se pueden obtener tanto a partir de la monotiosemicarbazona como de la monohidrazonapiridina/quinolina. Por el contrario, los derivados de benzil solamente se pueden sintetizar a partir de la monohidrazonapiridina/quinolina, ya que la reacción de benzil con cualquier tiosemicarbazida conduce a la formación de las triazinas o de los ligandos [1+2] simétricos, pero ninguna de las condiciones de reacción estudiadas permiten la obtención de las monotiosemicarbazonas.
4. Los ligandos híbridos obtenidos a partir de diacetil se pueden aislar como moléculas neutras H_2AMeTsQ , H_2ATsQ y H_2AMeTsP o como los correspondientes cloruros $[\text{H}_3\text{AMeTsQ}]\text{Cl}$, $[\text{H}_3\text{ATsQ}]\text{Cl}$ y $[\text{H}_3\text{AMeTsP}]\text{Cl}$, mientras que con benzil sólo se pueden sintetizar los cloruros $[\text{H}_3\text{BTsQ}]\text{Cl}$ y $[\text{H}_3\text{BTsP}]\text{Cl}$.
5. El ligando benzil bis(4-metil-3-tiosemicarbazona) $\text{H}_2\text{B}(\text{MeTs})_2$ puede actuar como un dador neutro o dianiónico, mientras que los ligandos híbridos pueden comportarse como moléculas neutras, mono o dianiónicas. Este distinto comportamiento se debe a la diferente acidez que presentan los grupos NH en los ligandos híbridos, que hace posible

controlar que la desprotonación se produzca en las dos ramas o solamente en la rama tiosemicarbazona, cuyo NH es más ácido, mediante la adición de la cantidad estequiométrica de hidróxido de litio.

6. Todos los ligandos se comportan al menos como quelatos tetradentados, N_2S_2 en el caso del ligando $H_2B(MeTs)_2$ y N_3S en los ligandos híbridos, lo que da lugar a la formación de tres anillos de cinco miembros que confieren gran estabilidad a los complejos.
7. El ligando $H_2B(MeTs)_2$ también puede actuar como puente a través de uno de los azufres, formando complejos dinucleares cuando el ligando está totalmente desprotonado. Los ligandos híbridos también pueden mostrar este comportamiento, que da lugar a la formación de dímeros o polímeros, cuando los ligandos son aniónicos.
8. Los complejos se sintetizan a partir de los nitratos correspondientes, pero cuando se usan los cloruros de los ligandos, es posible obtener complejos con el cloruro coordinado. Éste hecho se observa siempre en el caso del zinc, en algunas ocasiones en los complejos de cadmio y nunca en los complejos con mercurio.
9. En muchos casos se completan las esferas de coordinación de los metales con moléculas de disolvente como agua o metanol y cuando el ligando no está totalmente desprotonado, con nitratos o cloruros.
10. Los índices de coordinación encontrados en los complejos de zinc son 5 ó 6, aunque 5 es el más frecuente, con geometrías de pirámide de base cuadrada u octaédrica. Todos los complejos son monómeros, menos el dímero que contiene dos ligandos $H_2AMeTsQ$ monodesprotonados.
11. En el caso de los complejos de cadmio los índices de coordinación van de 5 a 8, siendo 5 y 7 los más frecuentes, e incluso se ha caracterizado un compuesto que contiene simultáneamente iones hepta y octacoordinados. En las esferas de coordinación se han encontrado tanto nitratos monodentados como bidentados, lo que no ocurre con zinc y mercurio, con los que el NO_3^- siempre coordina de manera monodentada. Las geometrías encontradas son pirámide de base cuadrada, octaédrica, octaédrica truncada y dodecaédrica. La mayoría de los complejos son monómeros, aunque también se han obtenido algunos dímeros.

12. En los complejos de mercurio el centro metálico está pentacoordinado en una geometría de pirámide de base cuadrada, aunque también se ha sintetizado un compuesto con índice de coordinación 6 y geometría octaédrica. Los complejos son en su mayoría monómeros, aunque también se han sintetizado un dímero y un polímero de coordinación.
13. Se ha medido la fluorescencia de algunos ligandos híbridos y de sus complejos y se ha podido establecer que los derivados de quinolina son más fluorescentes que los de piridina. En los ligandos con quinolina la fluorescencia disminuye con la formación del complejo, mientras que con piridina normalmente aumenta.
14. En general, los complejos que contienen ligandos neutros son más fluorescentes que los compuestos con dadores aniónicos y la sustitución del NHMe por un grupo NH₂ incrementa la fluorescencia.
15. En los complejos sintetizados a partir de H₂AMeTsQ, los derivados de zinc son los más fluorescentes, seguidos por los de cadmio y en último lugar por los de mercurio.

Summary

This Thesis reports the synthesis and characterisation of new asymmetric double-Schiff-bases containing a thiosemicarbazone moiety, their reactivity with zinc(II), cadmium (II) and mercury(II) nitrates under different reaction conditions and the fully structural characterisation of the complexes formed, which could be potentially used for developing luminescent metal sensors or to follow their cell uptake and biodistribution in different cell lines.

The new hybrid ligands have additional functional groups to thiosemicarbazones, which increases their selectivity to different metal ions. Synthetic methods have been developed for the synthesis of asymmetric thiosemicarbazone ligands with high purity and yield. This point was one of the more important challenges in this work, since these synthesis are hindered by the formation of cyclic and/or symmetric derivatives. On the other hand, it has been established the importance of the reaction conditions and the coordination preferences of the metal ions in the composition and structure of the complexes. The new complexes were fully characterised by the usual techniques in Inorganic Chemistry, including cadmium and mercury nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction. Furthermore, the fluorescence properties were tested, and structure-fluorescence correlation were drawn.

Resumen

Esta Memoria recoge el trabajo de investigación experimental en el que se han sintetizado y caracterizado nuevas bases de Schiff dobles asimétricas en las que, al menos, uno de los brazos es una tiosemicarbazona. Asimismo, se ha estudiado su reactividad frente a los nitratos de zinc(II), cadmio(II) y mercurio(II) y realizado la completa caracterización estructural de los complejos formados, con el objetivo final de conseguir nuevos compuestos que puedan ser la base para la preparación de sensores luminiscentes o que se puedan usar para seguir su entrada y distribución en distinto tipo de células.

Los nuevos compuestos orgánicos poseen grupos dadores adicionales a los que poseen las tiosemicarbazonas, lo que aumenta su selectividad frente a diferentes iones metálicos. Se han conseguido establecer las condiciones óptimas para la obtención de las tiosemicarbazonas híbridas con elevada pureza y alto rendimiento. Este punto era uno de los retos más importantes en este trabajo, ya que estas síntesis están dificultadas por la formación simultánea de derivados cíclicos y/o simétricos. Por otro lado, se ha demostrado la gran importancia de las condiciones de trabajo y las preferencias de coordinación de los iones metálicos en la estructura de los complejos. Asimismo, se ha llevado a cabo una profunda caracterización estructural utilizando todas las técnicas disponibles en Química Inorgánica, incluyendo resonancia magnética nuclear de cadmio y mercurio y difracción de rayos-X de monocristal. Del estudio de la fluorescencia de los nuevos compuestos se desprende que depende de los iones metálicos presentes y del grado de desprotonación del ligando.